

Entwicklung und Charakterisierung goldbasierter Katalysatoren  
für die Selektivoxidation von Alkylethoxylaten

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Katharina Friederike Heidkamp  
aus Braunschweig

1. Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop  
2. Referent: apl. Professor Dr. Siegmund Lang  
eingereicht am: 21.12.2011  
mündliche Prüfung (Disputation) am: 10.05.2012

Druckjahr 2012

---

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Publikationen**

Prüße, U., Heidkamp, K., Decker, N., Herrmann, M., Vorlop, K.-D.; *Veredelung nachwachsender Rohstoffe durch Selektivoxidation mit Goldkatalysatoren*, Chem.-Ing.-Tech., **82**, Nr. 8, (2010), 1231–1237.

Heidkamp, K., Decker, N., Martens, K., Prüße, U., Vorlop, K.-D., Franke, O., Stankowiak, A.; *Oxidation of a tensidic alcohol to its corresponding carboxylic acid via Au catalysts*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., **112**, (2010), 51–57.

### **Tagungsbeiträge**

Heidkamp, K., Prüße, U., Vorlop, K.-D., Schwarz, N.; *Oxidation of tensidic alcohols to their corresponding carboxylic acids via Au-based catalysts*, (Poster), 4th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, Karlsruhe, (2011)

Heidkamp, K., Decker, N., Martens, K., Prüße, U., Vorlop, K.-D., Franke, O., Stankowiak, A.; *Oxidation of tensidic alcohols to their corresponding carboxylic acids via Au- and AuPt-catalysts*, (Vortrag), 9th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Zaragoza, Spanien, (2010)

Heidkamp, K., Decker, N., Martens, K., Prüße, U., Vorlop, K.-D., Franke, O., Stankowiak, A.; *Oxidation of tensidic alcohols to their corresponding carboxylic acids via Au- and AuPt-catalysts*, (Vortrag), 5th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (Gold 2009), Heidelberg, (2009)

Heidkamp, K., Decker, N., Martens, K., Prüße, U., Vorlop, K.-D., Franke, O., Stankowiak, A.; *Oxidation of tensidic alcohols to their corresponding carboxylic acids via Au- and AuPt-catalysts*, (Vortrag), 2nd Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, Emden, (2009)



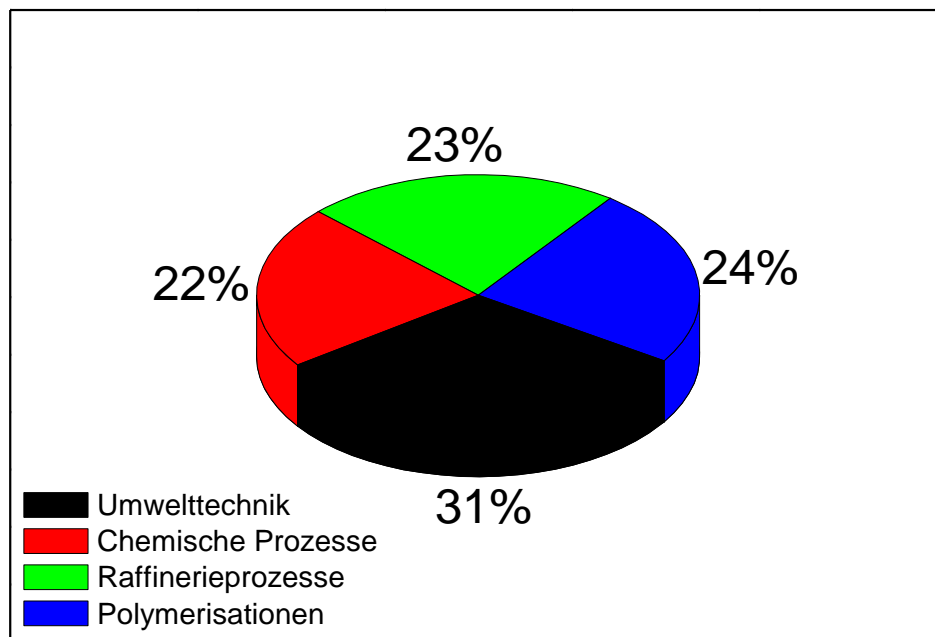
1	EINLEITUNG .....	7
2	ZIELSETZUNG .....	11
3	THEORIE .....	13
3.1	Heterogene Katalyse .....	13
3.2	Trägerkatalysatoren .....	15
3.2.1	Goldkatalysatoren .....	15
3.2.2	Bimetallkatalysatoren .....	17
3.3	Alkoholorxidation an Edelmetallkatalysatoren .....	19
3.3.1	Mechanismus der heterogen-katalysierten Alkoholorxidation .....	19
3.3.2	Katalysatordeaktivierung .....	21
3.4	Analysenmethoden für Trägerkatalysatoren .....	22
3.4.1	Temperatur-programmierte Verfahren .....	23
3.4.2	Chemisorption .....	25
3.4.3	BET .....	28
4	EXPERIMENTELLES .....	30
4.1	Edukte .....	30
4.2	Katalysatorpräparation .....	32
4.2.1	Incipient Wetness (IW) .....	33
4.2.2	DP Urea .....	33
4.2.3	DP NaOH .....	33
4.2.4	Kolloid .....	34
4.2.5	Nassimprägnierung (Imp) .....	34
4.3	Versuchsaufbau und –durchführung .....	35
4.4	Analysenmethoden .....	37
4.4.1	HPLC .....	37
4.4.2	NMR .....	38
4.4.3	MS .....	38
4.5	Bestimmung von Aktivität und Selektivität .....	38
4.6	Katalysatorcharakterisierung .....	40
4.6.1	Temperatur-programmierte Verfahren .....	40
4.6.2	Chemisorption .....	41
4.6.3	ICP-OES .....	42
4.6.4	BET-Oberfläche und Porenvolumen .....	43
4.6.5	TEM .....	44

5	ERGEBNISSE .....	45
5.1	Methodenentwicklung ICP .....	45
5.2	Katalysatorentwicklung.....	51
5.2.1	Vorversuche zur Präparationsmethode .....	52
5.2.2	Trägerscreening.....	53
5.2.3	Metallbeladung .....	56
5.2.4	Präparationsmethode .....	59
5.2.5	Metallverhältnis.....	61
5.3	Katalysatorstabilität .....	64
5.3.1	Langzeitstabilität in Repeated Batches.....	64
5.3.2	Charakterisierung .....	68
5.3.3	Langzeitstabilität in modifizierten Repeated Batches.....	81
5.3.4	Lagerstabilität .....	82
5.4	Weitere Edukte.....	84
5.4.1	Gesättigte Verbindungen .....	86
5.4.2	Ungesättigte Verbindungen .....	87
6	ZUSAMMENFASSUNG .....	93
7	LITERATUR.....	97
8	ANHANG .....	106
8.1	Abkürzungsverzeichnis .....	107
8.2	Verwendete Chemikalien .....	108
8.3	Verwendete Geräte .....	110
8.4	Danksagung .....	113
8.5	Lebenslauf.....	114

## 1 Einleitung

„[...] of the many studies whereby I have sought to extend the field of general chemistry, the highest scientific distinction that there is today has been awarded for those on catalysis.“ – Wilhelm Ostwald, Nobel Lecture, Dec. 12<sup>th</sup>, 1909 [1].

Bereits 1836 wurde der Begriff der «Katalyse» durch Jöns Jakob Berzelius zur Erklärung verschiedener Umwandlungs- und Zersetzungsreaktionen geprägt [2]. Fast ein Jahrhundert später erhielt Wilhelm Ostwald den Nobelpreis für Chemie für seine Forschung auf dem Gebiet der Katalyse. Die von ihm entwickelte Definition, ein Katalysator sei „ein Stoff, der die Geschwindigkeit, mit der ein chemisches System den Gleichgewichtszustand erreicht, erhöht, ohne selbst verbraucht zu werden“ [2] gilt heute unverändert. Katalysatoren bieten nicht nur die Möglichkeit, Reaktionen unter milderen Bedingungen sondern auch oft mit weniger Nebenprodukten ablaufen zu lassen. Durch die gezielte Entwicklung eines geeigneten Katalysators kann häufig der Einsatz von stöchiometrischen Mengen umweltbedenklicher Reaktanden vermieden werden. Daher sind Katalysatoren inzwischen längst nicht mehr nur Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung.



**Abb. 1:** Verwendung von Katalysatoren (eigene Darstellung in Anlehnung an [3]).

Die Katalyse stellt - verstärkt durch ein stetig wachsendes Interesse der Gesellschaft an umwelt- und ressourcenschonenden Maßnahmen - bereits seit einigen Jahrzehnten einen bedeutenden Bestandteil chemisch-industrieller Prozesse dar. Heute beinhalten gut 90 % aller chemischen Verfahren mindestens einen

katalytischen Schritt [4], dabei werden vorwiegend heterogene Katalysatoren verwendet [5]. Im Jahr 2005 betrug der Wert der weltweit verkauften Katalysatoren ca. 13 Mrd. US \$ [3]. In Abb. 1 sind die Hauptanwendungen mit ihrem prozentualen Anteil am Weltmarkt dargestellt.

Trotz ihrer enormen ökonomischen und ökologischen Bedeutung stellt die heterogene Katalyse nach wie vor eine mehr empirische als exakte Wissenschaft dar [6]. Spektroskopische und mikroskopische Analysenmethoden ermöglichen jedoch zunehmend tiefere Einblicke in die mechanistischen Abläufe an der Oberfläche heterogener Katalysatoren. Das Hauptanliegen der modernen Katalysatorforschung liegt in der gezielten Entwicklung eines geeigneten Katalysators basierend auf theoretischen Vorhersagen.

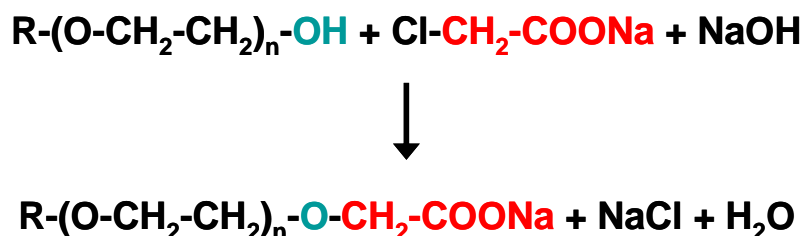
Die größte Gruppe der heterogenen Katalysatoren bilden die Trägerkatalysatoren. Sie beinhalten relativ kleine Mengen katalytisch aktiver Materialien (hauptsächlich Metalle), die sich in fein verteilter Form auf der Oberfläche überwiegend inerte und poröser Festkörpern befinden. Dadurch wird im Vergleich zu Vollkatalysatoren mit derselben Menge an katalytisch aktivem Material eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche und somit eine Reduktion der Materialkosten erreicht. Typische Trägermaterialien sind Übergangsmetalloxide, Aluminiumoxid, Alumosilicate, Zeolithe, Silicagele und Aktivkohle. Im Gegensatz zum Träger sind die katalytisch aktiven Metalle des Trägerkatalysators oft teuer. So sind beispielsweise die Edelmetalle der 8. bis 10. Nebengruppe aufgrund ihrer Vielseitigkeit attraktive und daher häufig verwendete Katalysatorbestandteile in Industrie und Forschung. Klassischerweise werden aus diesem Block von Elementen vor allem Platin (Pt), Palladium (Pd) oder auch Rhodium (Rh) für katalytische Reaktionen eingesetzt, wie z.B. beim Hydrocracking, Reforming oder auch im Abgas-Katalysator von Kraftfahrzeugen [4]. Seit den 80er Jahren gewinnt jedoch auch Gold (Au) als katalytisch aktives Metall zunehmend an Bedeutung. Das meist zu dekorativen Zwecken verwendete gelbe Edelmetall galt lange Zeit als katalytisch inaktiv und seine Fähigkeit, in nanokristalliner Form sowohl Oxidationen als auch Hydrierungen zu katalysieren, wurde erst vor rund drei Jahrzehnten durch Bond [7] und Haruta [8] publik. Das schnell wachsende Forschungsgebiet der Goldkatalyse umfasst heute sowohl Gasphasen- (CO-Oxidation [9, 10] und Hydrierung von Kohlenwasserstoffen [11]) als auch Flüssigphasenreaktionen (Oxidation von Diolen [12], Aldehyden [13] und Kohlenhydraten [14]).

Eine ebenfalls nicht zu vernachlässigende Reaktion ist die Oxidation von Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren. Das stetig wachsende Interesse an alternativen Wegen für diese bedeutende Umfunktionalisierungsreaktion der organischen Synthese basiert auf der Notwendigkeit, den stöchiometrischen Einsatz von ökologisch bedenklichen



Oxidationsmitteln wie Permanganaten, Chromaten oder Bromaten durch umweltfreundlichere Verfahren zu ersetzen. Vor diesem Hintergrund war vor allem die katalytische Flüssigphasen-Oxidation mit molekularem Sauerstoff und Wasser als einzigem Nebenprodukt in den vergangenen Jahren Gegenstand intensiver Forschung [15 - 17]. Als für diesen Prozess besonders gut geeignet gelten vor allem Platin und Palladium in geträgerter Form. Auf diesen Edelmetallen basierende Katalysatoren deaktivieren jedoch vergleichsweise schnell durch Überoxidation oder Leaching des katalytisch aktiven Metalls [18, 19]. Erst in jüngster Vergangenheit wurde entdeckt, dass auch Gold mindestens genauso gut für die Oxidation von Alkoholen in flüssiger Phase geeignet ist wie die herkömmlichen Edelmetalle der Katalyse - Platin und Palladium. Dies beruht vor allem darauf, dass Goldkatalysatoren in der aeroben Oxidation bestimmter Alkohole nicht nur eine höhere Selektivität aufweisen, sondern auch unempfindlicher gegenüber Überoxidation und Leaching sind [20, 21]. Die meisten Forschungsbestrebungen beschränken sich zurzeit noch auf einfache aliphatische (Propanol [22], Octanol [19]) und aromatische (Benzylalkohol [19, 23]) Alkohole.

Eine wirtschaftlich überaus wichtige Gruppe primärer Alkohole sind die Alkylethoxylate. Sie gehören zur zweitgrößten Klasse der waschaktiven Substanzen - den nicht-ionischen Tensiden. Ihre Oxidationsprodukte werden als Ethercarbonsäuren bezeichnet und sind Teil der anionischen Tenside. Beide stellen zusammen mit anderen Detergentien eine der Hauptverwendungen von Fettsäuren und Fettsäurederivaten im Non-Food-Bereich dar. Weltweit werden jährlich etwa 10-15 Mio. t [24] Tenside (ohne Seifen) hergestellt. Ein nicht geringer Teil dieser waschaktiven Substanzen wird in Ermangelung alternativer Verfahren über kostspielige und/oder ökologisch bedenkliche Produktionsrouten hergestellt. So erfolgt beispielsweise die Produktion von Ethercarbonsäuren in industriellem Maßstab bisher über die basenkatalysierte Williamson Ethersynthese (s. Abb. 2).



**Abb. 2:** Allgemeine Reaktionsgleichung der basenkatalysierten Williamson Ethersynthese

Diese Reaktion erfordert die Verwendung von organischen Lösungsmitteln und den Einsatz von Chloressigsäurederivaten im Überschuss. Darüber hinaus führen

Nebenreaktionen und unvollständige Umsätze zu Verunreinigungen, die Qualität und Haltbarkeit des erzeugten Produkts stark mindern. Eine komplexe Aufarbeitung ist daher unerlässlich. Als unvermeidbares Nebenprodukt der Williamson Ethersynthese fallen große Salzfrachten an, die zu Korrosionsproblemen in der Produktionsanlage führen können [25]. Folglich weist die Williamson Ethersynthese hinsichtlich Atom-Effizienz und E-Faktor etliche Defizite auf.

In den frühen 1980er Jahren wurden erste Patente für die Platin- und Palladium-katalysierte aerobe Oxidation von Fettalkoholethoxylaten zu Ethercarbonsäuren veröffentlicht. Die dort beschriebenen Reaktionen wurden zumeist mit 0,1 - 2,0 wt.-% Pt oder Pd geträgert auf Aktivkohle oder Metalloxiden durchgeführt [26-35]. In einigen Fällen wurden dem Katalysator Promotoren wie Blei (Pb), Bismut (Bi) oder Cadmium (Cd) zugesetzt [26, 27]. Die Reaktionen wurden vorwiegend absatzweise in wässrig-alkalischem Medium durchgeführt, wobei die Reaktionstemperatur von 0 - 130 °C variierte. Als Oxidationsmittel kam Sauerstoff bei normalem oder erhöhtem Druck zum Einsatz [26 - 29, 31 - 34, 36]. Wie bereits beschrieben sind Platin- und Palladium-Katalysatoren prinzipiell für die Oxidation von Alkoholen geeignet. Im speziellen Fall der Fettalkoholethoxylate jedoch wiesen sie lediglich eine mäßige Selektivität von 46 % [32], eine schlechte Aktivität von umgerechnet  $2 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$  [36] und eine unzureichende Langzeitstabilität [36] auf. Zur Lösung der beiden typischen Hauptprobleme Überoxidation und Leaching wurden aufwändige Verfahren entwickelt, um die Katalysatoren zu recyceln. Diese beinhalteten unter anderem die Reaktivierung des Katalysators durch Reduktion mit Wasserstoff und Ausfällung des gelösten Metalls mit Aceton [36].

Es gibt zudem Bestrebungen die Oxidation von Fettalkoholen elektrochemisch an Nickelhydroxid-Elektroden durchzuführen. Diese Methode führt jedoch ebenfalls nur zu mäßigen Ausbeuten (65 %) und in einigen Fällen tritt ein Abbau der Ethylenoxid-Kette auf [37].

Jüngste Ergebnisse zeigen, dass die Oxidation der primären Alkoholfunktion eines niedermolekularen Laurylalkoholethoxylats mit guter Aktivität ( $10,5 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$ ) und exzellenter Selektivität (> 99 %) an titandioxidgeträgerten Goldkatalysatoren abläuft. Die Langzeitstabilität dieser Katalysatoren ist jedoch aufgrund von intermediärem Goldleaching noch unzureichend [38, 39]. Könnte dieses Problem der mangelnden Langzeitstabilität unter Beibehaltung der Selektivität und Steigerung der Aktivität gelöst werden, so stünde im Idealfall eine neue katalytische Basistechnologie zur Herstellung von Ethercarbonsäuren aus Alkylethercarboxylaten zur Verfügung.

## **2 Zielsetzung**

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein geeigneter Gold-basierter Trägerkatalysator für die aerobe Flüssigphasenoxidation von Alkylethoxylaten entwickelt werden. Der Katalysator sollte hochaktiv und -selektiv sein und eine gute Langzeitstabilität aufweisen. Zu diesem Zweck sollte nicht nur eine geeignete und leistungsstarke Kombination aus katalytisch aktiven Metallen, Trägermaterial und Präparationsmethode gefunden werden. Mit Hilfe verschiedener Analysen- und Charakterisierungsverfahren sollten zudem auch mögliche Desaktivierungsphänomene aufgeklärt werden, um durch gezielte Gegenmaßnahmen die Standzeit des Katalysators verlängern zu können.

Kürzlich veröffentlichte Versuche zeigten, dass es prinzipiell möglich ist, Alkylethoxylate mit Hilfe von metalloxidgeträgerten Goldkatalysatoren in wässriger Phase selektiv zu den entsprechenden Carbonsäuren zu oxidieren. Allerdings ist die Langzeitstabilität dieser Aluminiumoxid- und Titandioxid-geträgerten Katalysatoren aufgrund von intermediär auftretendem Gold-Leaching absolut unzureichend [38]. Es ist bekannt, dass durch die Addition eines Zweitmetalls häufig eine Verbesserung der Katalysatoraktivität erreicht werden kann. Auch für die Oxidation verschiedener Alkohole mit Au-Pd-Bimetallkatalysatoren konnte dieses Phänomen der Aktivitätssteigerung unter Beibehaltung der Selektivität beobachtet werden [40, 41]. In weiteren Vorversuchen konnte bereits festgestellt werden, dass Platin als Zweitmetall für diese Reaktion besser geeignet ist als Palladium. Es sorgt sowohl für eine Aktivitätssteigerung als auch für eine Verminderung des intermediär auftretenden Metall-Leachings [42].

Anhand der Modellsysteme Methylethoxylat PEG M 1000 und Laurylethoxylat Genapol® LA 070 (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) sollten daher grundlegende Untersuchungen zum Katalysatordesign durchgeführt werden. Durch systematische Variation des Trägermaterials, der Präparationsmethode, der Metallbeladung und des Gold-Platin-Verhältnisses sollten Aktivität und Langzeitstabilität des Katalysators ohne Verlust der vollständigen Selektivität optimiert werden. Dabei sollte vor allem auf eine ausreichende Stabilität des Katalysators gegenüber dem Reaktionsmedium geachtet werden, um das in früheren Untersuchungen festgestellte intermediäre Gold-Leaching zu unterbinden.

Die hergestellten Katalysatoren sollten weiterhin mit geeigneten Methoden wie ICP-OES, temperatur-programmierten Verfahren, Chemisorption und TEM physikalisch-chemisch charakterisiert werden, um einerseits die Präparation hinsichtlich ihres Erfolgs und ihrer Reproduzierbarkeit überprüfen und optimieren zu können und um andererseits eventuelle Desaktivierungsmechanismen aufzuklären und gegebenenfalls durch geeignete Gegenmaßnahmen zu unterbinden.

Der am Modellsystem entwickelte Katalysator sollte dann in der Oxidation weiterer Alkylethoxylate unter systematischer Variation des hydrophoben Alkylrests und der hydrophilen Ethoxylatkette eingesetzt werden, um Struktur-Wirkungsbeziehungen im Hinblick auf das Reaktionsverhalten des Katalysators abzuleiten.

## **3 Theorie**

### **3.1 Heterogene Katalyse**

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde der Begriff der „Katalytischen Stärke“ durch Jöns Jakob Berzelius als die Fähigkeit einer Substanz, durch ihre bloße Anwesenheit chemische Affinitäten zu erwecken, die unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, Druck, etc...) normalerweise inaktiv sind, beschrieben. Katalyse stammt vom griechischen Wort *Catalysis*, das Zerfall bedeutet. Berzelius verwendete diesen Begriff, um die Auflösung von Reaktionsbarrieren durch eine katalytisch aktive Substanz zu beschreiben. Knapp ein Jahrhundert später erweiterte Wilhelm Ostwald die Definition des Katalysators zu einem „Stoff, der die Geschwindigkeit erhöht, mit der ein chemisches System den Gleichgewichtszustand erreicht, ohne selbst verbraucht zu werden“ [2]. Heute, ein weiteres Jahrhundert später, ist bekannt, dass eine Reaktion auf unterschiedlichen Wegen durch einen Katalysator beschleunigt oder sogar überhaupt erst ermöglicht werden kann. Im Allgemeinen sorgt ein Katalysator durch Ausbildung von Zwischenverbindungen mit den Reaktanden für eine Änderung des Reaktionsweges. Dies führt meist zu einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Darüber hinaus resultiert aus der Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche oftmals eine günstigere räumliche Anordnung der Reaktanden zueinander, was die Reaktion auf sterischem Wege beschleunigt [43].

Üblicherweise wird zwischen homogen- und heterogen-katalysierten Reaktionen unterschieden. Im Fall der homogenen Katalyse liegen Edukte, Produkte und auch der Katalysator unter den gewählten Reaktionsbedingungen in derselben Phase vor (Gas, Flüssigkeit oder überkritisches Fluid). Im Unterschied dazu liegen bei der heterogenen Katalyse mindestens zwei Phasen vor. Der Katalysator befindet sich meist als Feststoff in der einen Phase, die Edukte und Produkte hingegen in mindestens einer anderen Phase. Da die Mechanismen, nach denen heterogen katalysierte Reaktionen ablaufen, oft nicht ausreichend genau bekannt und verstanden sind, gibt es viele Modelle, die auf Kenntnissen aus der homogenen Katalyse basieren [5].

Industrielle Prozesse beruhen vorwiegend auf heterogenen Katalysatoren, obwohl die homogene Katalyse eindeutige Vorzüge aufweist (s. Tab. 1). Vor allem die vereinfachte Katalysatorabtrennung und -rückführung und die damit verbundenen geringeren Kosten für die Produktaufarbeitung im Falle eines heterogenen Katalysators sind hier ausschlaggebend [44].

**Tab. 1:** Vergleich heterogene und homogene Katalyse (in Anlehnung an [4]).

Parameter	Heterogene Katalyse	Homogene Katalyse
<b>Aktivität</b>	unterschiedlich	hoch
<b>Selektivität</b>	unterschiedlich	hoch
<b>Reaktionsbedingungen</b>	mild bis aggressiv	mild
<b>Katalysatorstandzeit</b>	groß	unterschiedlich
<b>Thermische Stabilität</b>	hoch	gering
<b>Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften</b>	hoch	gering
<b>Diffusionshemmung</b>	möglich	keine
<b>Katalysatorabtrennung und -rückführung</b>	einfach	aufwendig und teuer
<b>Mechanistisches Verständnis</b>	außer für Modellsysteme eher nicht möglich	gegeben

Trotz vielfältiger modernen Untersuchungsmethoden stellt die heterogene Katalyse nach wie vor eine mehr empirische als exakte Wissenschaft dar [6]. Vor allem Unsicherheiten bezüglich des Reaktionsmechanismus erschweren die gezielte Entwicklung eines Katalysators anhand von theoretischen Vorhersagen. Die Qualität eines Katalysators setzt sich dabei aus Selektivität, Aktivität, Langzeitstabilität und Herstellungskosten zusammen.

Die Selektivität einer chemischen Reaktion ist ein Maß dafür, welcher Anteil des eingesetzten Ausgangsstoffs unter Berücksichtigung der Stöchiometrie in das Zielprodukt umgewandelt wurde. In der Regel werden nicht alle Moleküle zum gewünschten Produkt umgesetzt, da durch Folge- und/oder Konkurrenzreaktionen andere Produkte entstehen können [2].

Die Geschwindigkeit, mit der eine katalytische Reaktion abläuft, bezogen auf die Menge der katalytisch aktiven Spezies (meist Metalle: Me) in der Reaktion, wird als die spezifische Aktivität des Katalysators bezeichnet und besitzt die Einheit  $\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{Me}}^{-1}$ . Die maximale mögliche Geschwindigkeit einer heterogen katalysierten Reaktion wird dann erreicht, wenn die Reaktanden einerseits so stark mit dem Katalysator wechselwirken, dass die gesamte Katalysatoroberfläche genutzt wird, sie aber andererseits nicht so stark adsorbiert werden, dass eine Vergiftung des Katalysators stattfindet. Dies muss bei der Wahl der Katalysatorkomponenten berücksichtigt werden. So sind die Metalle der 8. Nebengruppe besonders gut

geeignet für Reaktionen, die die Dissoziation von  $H_2$ -Molekülen erfordern, während die Metalle der 1. Nebengruppe Wasserstoff nur in geringem Maße adsorbieren und so für Hydrierungen oder Hydrogenolysen eher ungeeignet sind [2].

Durch den Einsatz von Katalysatoren können oft stöchiometrisch eingesetzte Reagenzien eingespart, ökologisch bedenkliche Stoffe ersetzt und mildere Reaktionsbedingungen verwendet werden als beim unkatalysierten Prozess. Insbesondere heterogene Katalysatoren sorgen durch ihre gute Abtrennbarkeit vom Reaktionsgemisch für eine verbesserte Energiebilanz und ein geringeres Abwasseraufkommen. Diese Kriterien qualifizieren die Verwendung von Katalysatoren als sogenannte „green chemistry“, die für eine effizientere Nutzung der eingesetzten Rohstoffe, den Verzicht auf Gefahrstoffe und die Minimierung von Abfallprodukten steht.

### **3.2 Trägerkatalysatoren**

Die größte Gruppe der heterogenen Katalysatoren wird von den Trägerkatalysatoren gebildet. Sie besitzen relativ kleine Mengen katalytisch aktiver Materialien (hauptsächlich Metalle), die sich in fein verteilter Form auf der Oberfläche von überwiegend inerten und porösen Festkörpern befinden. Dadurch wird im Vergleich zu Vollkatalysatoren mit derselben Menge an katalytisch aktivem Material eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche und somit eine Reduktion der Materialkosten erreicht. Typische Trägermaterialien sind Aluminiumoxide, Alumosilicate, Zeolithe, Silicagele, Aktivkohle, Magnesium-, Titan-, und Zirkoniumoxide. Die späteren Reaktionsbedingungen spielen dabei eine große Rolle in der Wahl des Trägermaterials. Parameter wie mechanische Belastbarkeit, thermische und chemische Stabilität, Porosität und spezifische Oberfläche, Partikelgröße und -form sind dabei ausschlaggebend [2]. Des Weiteren hat die Herstellungsmethode großen Einfluss auf Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators, da sie festlegt, wie die aktive Komponente auf dem Träger aufgebracht und verteilt wird.

#### **3.2.1 Goldkatalysatoren**

Im Bulk-Zustand ist Gold chemisch weitestgehend inert. Es chemisorbiert Wasser bzw. Sauerstoff erst oberhalb von 200 °C [45]. In nanokristallinem Zustand dagegen katalysiert es die Reaktion von CO und  $O_2$  zu  $CO_2$  selbst bei sehr niedrigen Temperaturen vom ca. -75 °C. Kaum ein anderes Element weist ein solches katalytisches Potential auf [2]. Der Umstand, dass Gold als Redoxkatalysator sowohl bei Hydrierungen als auch bei Oxidationen eingesetzt werden kann, erregte erstmals in den 80er Jahren das Interesse der Wissenschaft, als Haruta et al. neue Präparationsmethoden für geträgerte nanoskalige Goldpartikel entwickelten [8]. Inzwischen stellen die Goldkatalysatoren aufgrund ihrer hohen Aktivität bei relativ

niedrigen Temperaturen und ihrer zumeist exzellenten Selektivität eines der am schnellsten wachsenden Gebiete der Katalysatorforschung dar.

So läuft beispielsweise die partielle Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Butadien zu Buten oder Acetylen zu Ethen an Goldkatalysatoren hochselektiv ab [46]. Auch in der Synthese von Wasserstoffperoxid [47] finden Goldkatalysatoren Anwendung. Die Oxidation von Kohlenmonoxid zu  $\text{CO}_2$  an Goldkatalysatoren wird sowohl zur Reinigung von Motorabgasen als auch zur Reinigung von Wasserstoff für Brennzellen aus dem Steam-Reforming von Kohlenwasserstoffen genutzt [46]. Und auch in der Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO) [48] spielen Goldkatalysatoren eine Rolle. Etwas ungewöhnlich ist die Verwendung von Gold auf Eisenoxid in japanischen Toiletten. Indem es den oxidativen Zerfall des Stoffwechselprodukts Trimethylamin katalysiert, trägt es zur Desodorierung bei [46]. Auch Alkohole, Polyole und Kohlenhydrate lassen sich an Goldkatalysatoren schnell und selektiv zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidieren [16, 21, 49-51].

Die katalytische Aktivität ist unter anderem abhängig von der Größe der Goldpartikel auf dem Katalysator [7]. Eine Verringerung der Partikelgröße sorgt dafür, dass sich mehr Goldatome an der Oberfläche der Partikel befinden. Diese Oberflächengoldatome besitzen mehr freie Orbitale, was zu einer Verminderung des metallischen Charakters und somit einer Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften führt. So sinkt beispielsweise der Schmelzpunkt von Bulk-Gold deutlich von 1064 °C auf ca. 350 °C für Partikelgrößen von 2 nm ab [45, 52].

Zur Herstellung eines aktiven Goldkatalysators ist es notwendig, eine Methode zu finden, die kleine Goldpartikel auf dem Träger erzeugt. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Präparationsmethoden entwickelt, die dieses Kriterium erfüllen. Sie können grob in zwei Kategorien unterteilt werden. Bei den geträgerten Goldkatalysatoren der ersten Kategorie werden Träger und Gold-Precursor gleichzeitig gefällt. Diese Variante wird als Coprecipitation bezeichnet. Kategorie Zwei beinhaltet dagegen die Aufbringung des Gold-Precursors auf den bereits vorgefertigten Träger, wobei sich dieser Vorgang in weitere Unterkategorien gliedern lässt: Methoden, bei denen der Träger mit einer Lösung des Gold-Precursors getränkt wird, werden als Imprägnierung bezeichnet. Unter Impregnation to Incipient Wetness (IW) wird ein besonderes Imprägnierungsverfahren verstanden, bei dem nur soviel Flüssigkeit zum Einsatz kommt, wie es dem Porenvolumen des Trägers entspricht. Generell hängt die endgültige Metallverteilung bei den Imprägnierungsmethoden stark von der gewählten Trocknungsmethode ab [53]. Unter Ionen-Adsorption werden Methoden zusammengefasst, bei denen anionische oder kationische Goldkomplexe durch entgegengesetzt geladenen Oxid- oder Hydroxidgruppen des Trägers aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen



adsorbiert werden. Diese Methoden unterscheiden sich so von den Grafting-Methoden, bei denen die Goldspezies chemisch an die Trägeroberfläche gebunden wird. Mit Deposition-Precipitation (DP) wird die Präparation beschrieben, bei der die Goldkomplexe durch Erhöhung des pH-Wertes der Träger-Goldprecursor-Suspension auf dem Träger ausgefällt werden. Eine weitere Variante ist die Adsorption von Kolloiden auf einen Träger. Precursor-Träger-Wechselwirkungen können außerdem durch photo- oder sonochemische Aktivierung angeregt werden [2]. Um ihre endgültige katalytisch aktive Form zu erhalten, müssen die Katalysatoren im Allgemeinen noch weitere Verfahrensschritte wie Trocknung, Calcinierung und/oder Reduktion durchlaufen. Die oxidierten Goldspezies der Imprägnierungskatalysatoren können zum Beispiel durch Reduktion bei erhöhter Temperatur im Wasserstoffstrom oder durch Zugabe von Natriumborhydrid zur Katalysatoraufschlämmung zu katalytisch aktivem  $\text{Au}^0$  reduziert werden. Eine Aktivierungsmethode, die bei DP-Katalysatoren oft angewendet wird, ist die Calcinierung in oxidierender Atmosphäre. Dabei wird das auf dem Träger ausgefällte  $\text{Au}(\text{OH})_3$  zunächst in Goldoxid überführt, das dann aufgrund seiner thermischen Instabilität oberhalb von 160 °C zu  $\text{Au}^0$  und  $\text{O}_2$  zerfällt [54].

### **3.2.2 Bimetallkatalysatoren**

In der heterogenen Katalyse spielen Katalysatoren, die zwei oder mehr Metalle enthalten, eine große Rolle. Wichtige industrielle Beispiele sind Platin-Iridium- oder Platin-Rhenium-Katalysatoren, die im Erdöl-Reforming eingesetzt werden, sowie Platin-Zinn-Katalysatoren, die zur Dehydrierung von Alkanen dienen. Geträgerte Palladium-Gold-Katalysatoren werden zur Oxidation von Ethen unter Anwesenheit von Essigsäure zu Vinylacetat genutzt [2]. In der Forschung liegt der Fokus vor allem auf der Kombination von Elementen der 8. Nebengruppe mit einem Element der 1. Nebengruppe. Durch Hinzufügen eines zweiten Metalls werden Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators verändert. Dabei spielen geometrische und elektronische Effekte in gemischten aktiven Zentren eine Rolle [55]. Zunächst wurde angenommen, dass die Metalle in einem bimetallischen System ihre Elektronen teilen. Diese Theorie wurde später durch Konzepte ersetzt, die einerseits auf der Größe der Metallpartikel basieren und andererseits auf der elektronischen Veränderung der aktiven Atome durch Ligandeneffekte, die durch die Nähe zu Fremdatomen hervorgerufen werden [56-59]. Mitunter führt die Beimischung eines inaktiven Metalls zum unmittelbaren Aktivitäts- und Selektivitätsverlust des Katalysators. In einigen Fällen wurde jedoch eine anfängliche Aktivitätssteigerung beobachtet [2]. Vor allem Bimetallkatalysatoren, die Gold enthalten, weisen in der Selektivoxidation oft eine höhere Aktivität auf als beide Metalle für sich genommen [21, 60]. Gerade Oxidationen laufen an Bimetallkatalysatoren häufig schneller ab,

wenn Sauerstoffmoleküle an der einen Metallspezies dissoziieren, während das zu oxidierende Substrat am anderen Metall adsorbiert [2]. Bilden die beiden Metalle eine Legierung, so besitzt diese meist andere elektronische Eigenschaften als die Einzelkomponenten [61]. Metalle, die im Makroskopischen eine Mischungslücke besitzen, können mikroskopisch trotzdem vollständig mischbar sein und umgekehrt. Dies beruht darauf, dass sich während der Katalysatorherstellung meist kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt und Nanopartikel zudem oft deutlich andere Eigenschaften besitzen als Bulk-Materialien [62]. Gold ist mit Palladium in fester Form in jedem Verhältnis vollständig mischbar, bildet aber mit Platin eine breite Mischungslücke zwischen einem Goldanteil von 18 und 98 %, in der lediglich die Intermetallkomplexe  $\text{Pt}_3\text{Au}$ ,  $\text{PtAu}$  und  $\text{PtAu}_3$  existieren [63, 64]. Obwohl so die Löslichkeit von Gold und Platin ineinander begrenzt ist, gibt es zahlreiche Beispiele von kleinen Partikeln, in denen diese beiden Metalle in Legierung vorzuliegen scheinen. Der Grund dafür ist vermutlich, dass sich die Valenzelektronensituation in kleinen Partikeln gravierend von der in massiven Legierungen unterscheidet [61, 65].

Der Kerngedanke bei der Präparation von Bimetallkatalysatoren ist die Bildung von Partikeln, in denen beide Metalle gemeinsam vorliegen. Die Analysemethoden für die Charakterisierung solcher bimetallischer Nanopartikel sind zahlreich und häufig sehr komplex. Zum Einsatz kommen beispielsweise Wasserstoffadsorption, XRD, TEM, EDX, XPS, XAFS, Mössbauer-Spektroskopie und CO-Chemisorption kombiniert mit IR-Spektroskopie.

Die klassischen Präparationsmethoden für geträgerte reine Goldkatalysatoren sind eher selten dazu geeignet, Partikel zu erzeugen, die sowohl klein als auch bimetallisch sind, solange die Metallprecursor nicht von sich aus stark interagieren. In der anschließenden thermischen Aktivierung der Katalysatoren kommt es zudem häufig zur Phasentrennung der Metalle – vor allem, wenn das Metallverhältnis in eine Mischungslücke fällt und thermodynamisch instabil ist [2]. Die Methoden zur Herstellung von goldhaltigen Bimetallkatalysatoren können grob in drei Kategorien unterteilt werden [66, 67]: Methoden, bei denen keine Wechselwirkung der Metallprecursor in Lösung notwendig ist, wie die Co-Impregnierung [68], die Co-Deposition-Precipitation [69] und die Photoreduktion [70], Redoxmethoden, bei denen es durch eine Abfolge von Oberflächenreaktionen zu intermetallischen Wechselwirkungen kommt [71] und Methoden, bei denen bereits bimetallische Precursor wie Bimetall-Cluster [72] oder Bimetall-Kolloide [73, 74] zum Einsatz kommen.

### 3.3 Alkoholoxidation an Edelmetallkatalysatoren

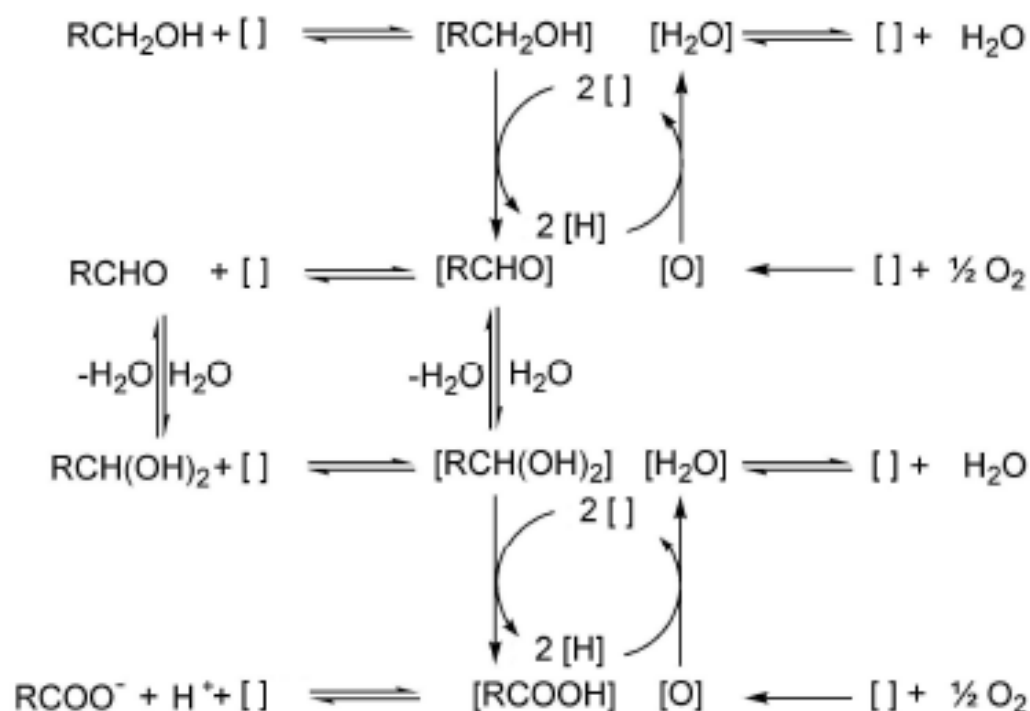
Die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren ist in der chemischen Industrie von nicht unerheblicher Bedeutung. Bei dieser Umfunktionalisierungsreaktion kommen nach wie vor häufig ökologisch bedenkliche Oxidationsmittel wie Permanganate, Chromate oder Bromate in stöchiometrischen Mengen zum Einsatz [75]. Edelmetallkatalysatoren ermöglichen es, diese Reaktion katalytisch in flüssiger Phase mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel und Wasser als einzigem Nebenprodukt durchzuführen [15-17].

#### 3.3.1 Mechanismus der heterogen-katalysierten Alkoholoxidation

Laut Literatur verläuft die heterogen katalysierte Oxidation primärer Alkohole zu ihren entsprechenden Carbonsäuren höchstwahrscheinlich über den Mechanismus einer oxidativen Dehydrogenierung (s. Abb. 3) [76]. Diese Vermutung wird durch den Einsatz von isotoopenmarkiertem Sauerstoff insofern bestätigt, als dass in den Reaktionsprodukten kein  $^{18}\text{O}$  zu finden ist [77]. Hinzu kommt, dass das elektrochemische Potential eines Platinkatalysators in Alkohollösungen dem einer Wasserstoffelektrode entspricht. Das heißt, die Katalysatoroberfläche ist vermutlich mit Wasserstoff bedeckt [78]. Mallat et al. machten dieselbe Beobachtung während einer Oxidationsreaktion [79].

Dem Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung zufolge erfolgt zunächst eine Adsorption des Alkohols und des Sauerstoffs an den aktiven Zentren des Katalysators. Dort reagiert der Alkohol durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zum entsprechenden Aldehyd. Wasserstoffatome und Aldehyd liegen adsorbiert auf dem Katalysator vor. Auf der Katalysatoroberfläche wird mit adsorbiertem Sauerstoff aus den Wasserstoffatomen Wasser gebildet, in dessen Gegenwart sich ein Gleichgewicht zwischen dem Aldehyd und seinem Hydrat, einem geminalen Diol, einstellt. In saurem bzw. basischem Medium erfolgt diese Gleichgewichtseinstellung wesentlich schneller als im Neutralen [80]. Im Weiteren reagiert das geminale Diol durch erneute Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zur Carbonsäure. Aus den chemisorbierten Wasserstoffatomen wird durch Reaktion mit adsorbiertem Sauerstoff ein weiteres Wassermolekül gebildet.

Anhand dieses Mechanismus wird deutlich, dass die vollständige Oxidation des Alkohols zur Carbonsäure nur in wässrigem Medium stattfinden kann. In nicht-wässrigen Lösungsmitteln bleibt die Oxidation auf der Stufe des Aldehyds stehen. Die Anwesenheit einer starken Base begünstigt bei allen Edelmetallkatalysatoren die Abspaltung des Wasserstoffs vom Alkohol, da sie mit dem abstrahierten Wasserstoff Wasser bildet und so das Gleichgewicht in Richtung Aldehyd verschiebt [15, 81, 82]. So werden außerdem wieder aktive Zentren frei.



**Abb. 3:** Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung primärer Alkoholgruppen[77]; [ ]= freie Adsorptionsstelle am Metall; [XY] chemisorbierte Spezies am Metall.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Umsatzrate der durch Gold katalysierten Glycerinoxidation mit steigender Basenkonzentration stark ansteigt [83], und auch bei anderen Alkoholen kann dieser Effekt beobachtet werden [82, 84]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation von Alkoholen ist wahrscheinlich die Dehydrogenierung [85, 86]. Der Einsatz einer Base oder eines basischen Oxidträgers beschleunigt diesen Schritt [87, 88]. Neueste Untersuchungen zu Variation der Eduktmolekülstruktur von aromatischen Alkoholen zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vom Elektronendonorumvermögen des Substituenten am Benzolring abhängt. Die Tatsache, dass elektronenschiebende Gruppen die Reaktionsrate beschleunigen, ist ein weiterer Hinweis auf die Geschwindigkeitslimitierung durch den Dehydrogenierungsschritt ( $\beta$ -Eliminierung) [76].

### **3.3.2 Katalysatordeaktivierung**

Die Zeitspanne, in der ein Katalysator ohne gravierende Aktivitäts- oder Selektivitätseinbußen eingesetzt werden kann, wird als seine Standzeit bezeichnet. In industriellen Prozessen spielt die Langzeitstabilität eines Katalysators aus Kostengründen eine große Rolle. Eine Desaktivierung kann durch verschiedene physikalische und chemische Phänomene hervorgerufen werden [5, 44]:

- Vergiftung
- Inhibierung
- Fouling
- Leaching der katalytisch aktiven Komponente
- Sinterung
- Restrukturierung

Bei einer Vergiftung kommt es zur Blockierung der aktiven Zentren durch eine Substanz, die eine sehr starke, meist irreversible, chemische Bindung mit der Katalysatoroberfläche eingeht. Meist reichen kleine Mengen des Katalysatorgiftes aus, um die Adsorption von Reaktanden wirkungsvoll zu behindern, und oft ist eine Regeneration des Katalysators nach einer Vergiftung nicht mehr möglich. Typische Katalysatorgifte für Edelmetallkatalysatoren sind Halogene, phosphor-, schwefel- und arsenhaltige Verbindungen, Quecksilber und Blei.

Anders als bei der Vergiftung besteht eine Inhibierung aus der schwachen und reversiblen Blockierung der aktiven Zentren. Aktivität und Selektivität können hier durch geeignete Gegenmaßnahmen wieder hergestellt werden.

Auch Fouling ist ein meist reversibler Prozess. Hierbei werden allerdings nicht nur selektiv die aktiven Zentren blockiert, sondern ganze Poren werden durch Ablagerung von Reaktionsbestandteilen verstopft. Fouling tritt zum Beispiel in Form von Koksablagerungen beim katalytischen Cracken auf [89].

Unter Leaching wird die irreversible Desaktivierung durch Bildung löslicher oder flüchtiger Verbindungen der katalytisch aktiven Komponente mit einem Reaktionsbestandteil verstanden. Dabei geht katalytisch aktives Material verloren und der Katalysator verliert an Aktivität.

Sinterung bedeutet die Vergrößerung von Metallpartikeln auf der Trägeroberfläche durch Wärme oder durch Leaching und Wiederabscheidung. Dies kann schon bei relativ niedrigen Temperaturen stattfinden, da Metall-Nanopartikel schon weit unter ihrem Schmelzpunkt eine hohe Mobilität auf der Katalysatoroberfläche besitzen [44]. Sinterung kann darüberhinaus auch das Trägermaterial betreffen und so zu einem Verlust an aktiver Oberfläche führen. Beide Fälle wirken sich negativ auf die Aktivität und unter Umständen ebenfalls auf die Selektivität des Katalysators aus.

Bei der Restrukturierung kommt es zu einer Veränderung der Oberfläche der katalytisch aktiven Spezies durch Umkristallisation, Änderung der Oberflächen- oder Porenstruktur oder der Oberflächenzusammensetzung.

In der Flüssigphasenoxidation von Alkoholen mit Edelmetallträgerkatalysatoren kommt es oft zur Desaktivierung der Katalysatoren [17]. Besonders häufig führen bei Platin- oder Palladiumkatalysatoren Phänomene wie Überoxidation, chemische Vergiftung, Inhibierung, Leaching, Sinterung und Restrukturierung der Oberfläche zu Aktivitäts- und Selektivitätsverlusten [90].

Unter Überoxidation der aktiven Zentren der Edelmetalloberfläche bei Elementen der Platingruppe wird ein Verlust an Aktivität durch Abnahme der Anzahl der aktiven  $M^0$ -Zentren und gleichzeitiger Zunahme der Anzahl der inaktiven  $M^{n+}$ -Zentren verstanden. Verläuft die Dehydrierung des Alkohols langsamer als die Oxidation des abstrahierten Wasserstoffs, so wird die Sauerstoffadsorption verstärkt. Gold dagegen besitzt eine deutlich höhere Resistenz im Hinblick auf eine Überoxidation [12, 49, 91, 92].

Weitere bei Metallen der Platingruppe häufig auftretende Phänomene sind Leaching und Sintern der katalytisch aktiven Komponente. Diese führen unweigerlich zu irreversiblen Schäden an der Katalysatoroberfläche [93]. Das Abwandern von Metall als  $M^{n+}$ -Spezies von der Katalysatoroberfläche in das Reaktionsmedium wird im Allgemeinen durch saure oder stark basische Medien, sehr aktive Katalysatoren mit hoher Sauerstoffbedeckung und die Anwesenheit von Komplexbildnern begünstigt. Auch Sintern bzw. Restrukturierung der Oberfläche können auf die Ablösung von Metall-Spezies und anschließendes Wiederabscheiden auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden [92]. Dies kann sowohl in ionischer als auch in kolloidaler Form geschehen.

Bei der Oxidation von Alkoholen können außerdem zahlreiche Nebenreaktionen auftreten. Die häufigsten sind Aldolkondensationen und Abbaureaktionen der Alkohole. Dabei kann es zu einer Katalysatorinhibierung oder -vergiftung durch stark adsorbierende Nebenprodukte kommen.

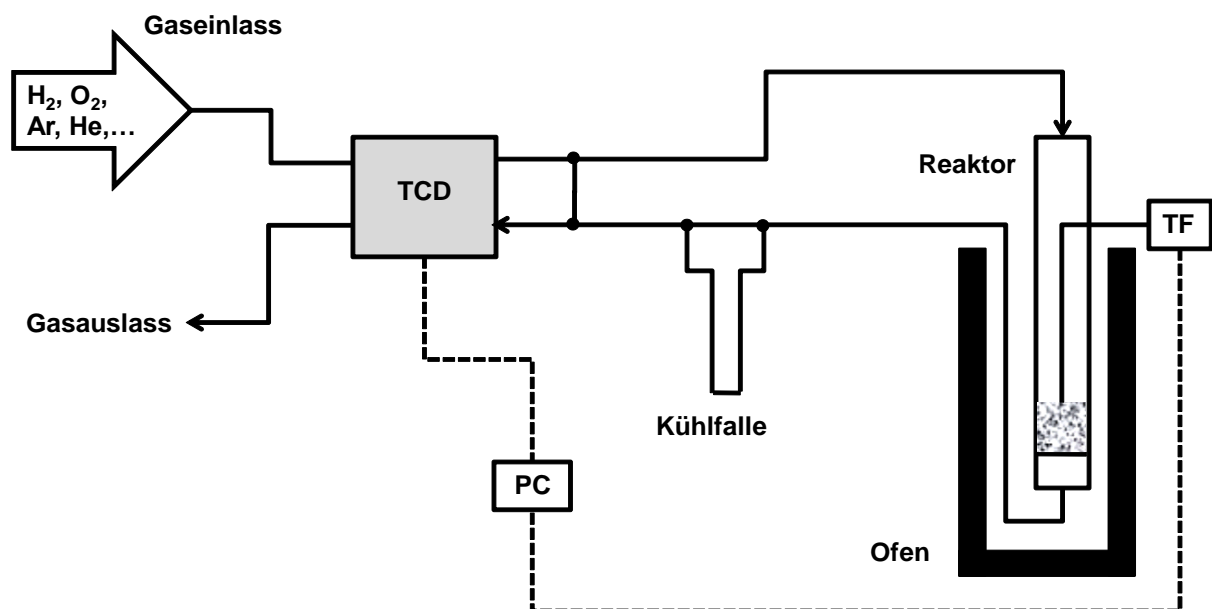
### 3.4 Analysenmethoden für Trägerkatalysatoren

Die Charakterisierung von Trägerkatalysatoren umfasst zahlreiche Analysenmethoden, mit Hilfe derer sowohl die katalytisch aktiven Metalle als auch das Trägermaterial genauer untersucht werden können. Beide Komponenten haben wesentlichen Einfluss auf Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität des Katalysators [94]. Daher ist nicht nur die allgemeine chemische Zusammensetzung des Katalysators von großem Interesse, sondern auch seine chemische Struktur und Textur [95]. Zur Untersuchung dieser Parameter eignen sich unter anderem

temperatur-programmierte Verfahren, Chemisorption und die Bestimmung von BET-Oberflächen, Porenradienverteilungen und Porenvolumina mittels N<sub>2</sub>-Adsorption.

### 3.4.1 Temperatur-programmierte Verfahren

Temperatur-programmierte Techniken untersuchen die Wechselwirkung eines Feststoffes mit der ihn umgebenden Gasphase in Abhängigkeit der Temperatur. Im Allgemeinen geschieht dies unter dynamischen Bedingungen während eines Temperaturprogramms. Dabei wird die Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase kontinuierlich z.B. über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor verfolgt. Der Aufbau eines Gerätes für die temperatur-programmierte Charakterisierung ist schematisch in Abb. 4 dargestellt. Die Katalysatorprobe befindet sich typischerweise als Festbett in einem Quarzrohr, das von verschiedenen Gasen oder Gasgemischen durchströmt wird und über einen gesteuerten Ofen mit einer definierten Temperaturrampe aufgeheizt werden kann. Die Wärmeleitfähigkeit des Gases wird vor und nach der Probe über einen Detektor gemessen und an den Computer übermittelt. Nach der Probe kann der Gasstrom optional über eine Kühlfalle geleitet werden, um eventuell entstehende Feuchtigkeit auszukondensieren. Die Ist-Temperatur der Probe wird über einen Thermofühler gemessen und ebenfalls am PC aufgezeichnet.

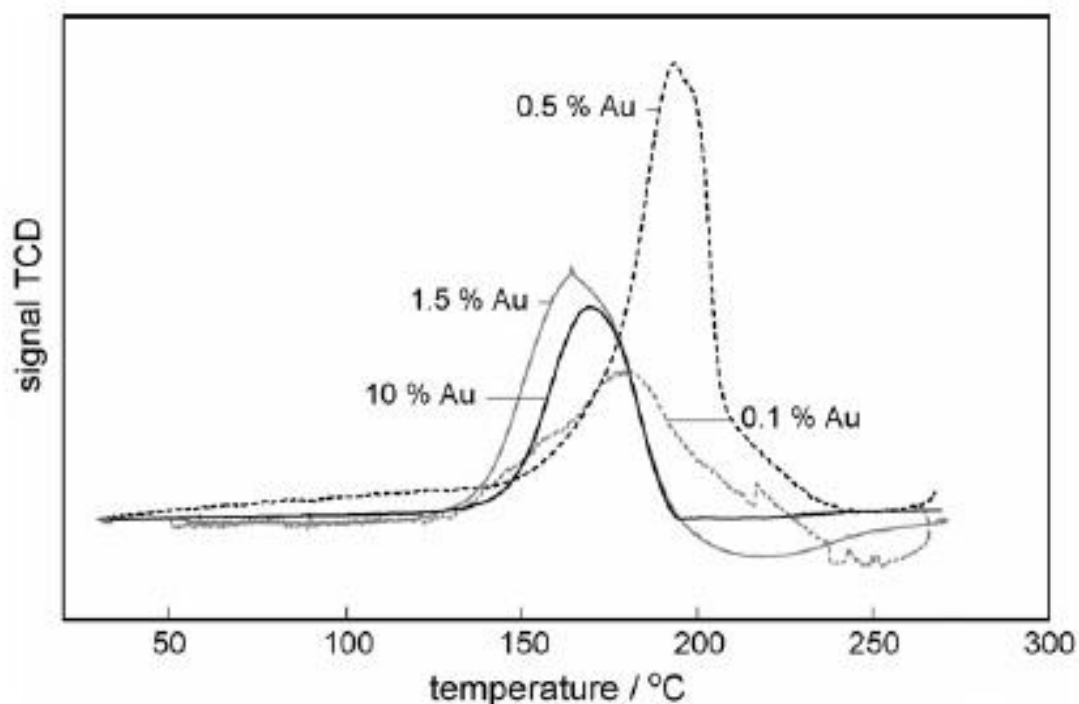


**Abb. 4:** Schematische Darstellung eines TPR-Gerätes; TCD – Wärmeleitfähigkeitsdetektor, TF – Thermofühler, PC – Computer (eigene Darstellung in Anlehnung an [96]).

Zu den temperatur-programmierten Verfahren zählen die temperatur-programmierte Desorption (TPD), Reduktion (TPR) und Oxidation (TPO).

Bei der TPD wird die Probe zunächst mit einem gas- oder dampfförmigen Adsorbat unter definierten Bedingungen vorbehandelt. Beim anschließenden Hochheizen über eine lineare Temperaturrampe kann die Desorptionsrate in Abhängigkeit der Temperatur als Veränderung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs ermittelt werden. Die Temperatur, bei der die Desorption stattfindet erlaubt Rückschlüsse auf die Adsorptionsstärke, während die Anzahl der Adsorptionszentren über die Menge des Desorbats bestimmt werden kann.

In der TPR wird ein reduzierbarer Katalysator oder Katalysatorprecursor einem reduzierenden Gasgemisch (meist  $\text{H}_2$  in Ar oder  $\text{N}_2$ ) ausgesetzt, während die Temperatur über eine lineare Rampe erhöht wird. Ab einer gewissen Temperatur beginnt die Probe, mit dem  $\text{H}_2$  des Gasstroms zu reagieren. Die aus der Reduktion der Probe resultierende Abnahme der  $\text{H}_2$ -Konzentration kann auch hier über den Wärmeleitfähigkeitsdetektor verfolgt werden. Die Temperatur, bei der der  $\text{H}_2$ -Verbrauch maximal ist, wird als Reduktionstemperatur bezeichnet. In Abb. 5 sind die Reduktionsprofile von verschiedenen Goldkatalysatoren auf Aluminiumoxid dargestellt. Die Maxima der Kurven entsprechen der Reduktionstemperatur des Goldprecursors.



**Abb. 5:** TPR-Profile von unterschiedlich hoch beladenen Goldkatalysatoren auf Aluminiumoxid [97].

Die Reduktionstemperatur ist ein Maß dafür, wie leicht sich die geträgerten Metalle reduzieren lassen. Die Reduzierbarkeit der Metalle hängt dabei unmittelbar von ihrer Partikelgröße und/oder ihrer Wechselwirkung mit dem Trägermaterial ab. So liegt



beispielsweise die Reduktionstemperatur von reinem CuO rund 60 K höher als die von Silica-geträgertem CuO [98]. Des Weiteren ist die Reduzierbarkeit eines Metallkomplexes ligandenabhängig. So lässt sich  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wesentlich leichter reduzieren als  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  [99]. Überdies besitzen verschiedene Metalle unterschiedliche Reduktionstemperaturen. Sind diese verschieden genug, so können TPR-Untersuchungen einen Anhaltspunkt dafür geben, ob die Metalle eines Bimetallkatalysators nebeneinander oder als Legierung vorliegen. Weist das TPR-Profil zwei diskrete Peaks auf, so ist dies meist ein Indiz dafür, dass die Metalle getrennt voneinander auf dem Träger vorliegen. Konkrete Rückschlüsse auf die Partikelzusammensetzung können aus TPR-Untersuchungen allerdings nur mit viel Erfahrung und in Kombination mit anderen Analysetechniken wie CO-Chemisorption gekoppelt mit IR-Spektroskopie gezogen werden [96].

Die eher selten angewandte temperatur-programmierte Oxidation wird analog zur TPR mit einem oxidierenden Gasgemisch (meist  $\text{O}_2$  in He) durchgeführt. Zyklen aus TPR- und TPO-Messungen eignen sich ausgezeichnet dazu, das Redoxverhalten eines geträgerten Edelmetallkatalysators zu untersuchen. In einem ersten TPR-Schritt wird dabei der kationische Edelmetallprecursor  $\text{Me}^{n+}$  zu  $\text{Me}^0$  reduziert. In Abhängigkeit von der gewählten Endtemperatur kann zusätzlich dazu auch eine Reduktion der Trägeroberfläche auftreten. Im darauffolgenden TPO wird der Katalysator oder Teile des Katalysators wieder aufoxidiert. In einem weiteren TPR können die im TPO oxidierten Bestandteile des Katalysators wieder reduziert werden (s. auch Kap. 5.3.2). Ein Vergleich der einzelnen TPR-Profile des Zyklus gibt Aufschluss über eventuelle Veränderungen des Katalysators und dessen Oxidationsempfindlichkeit.

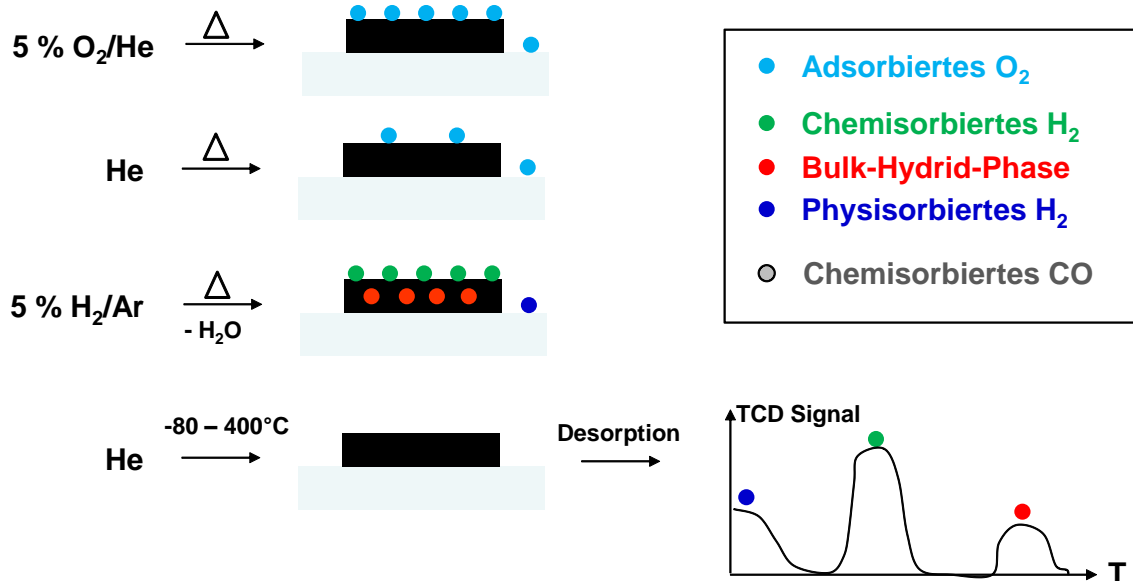
### **3.4.2 Chemisorption**

Die selektive Chemisorption ist eine der am häufigsten eingesetzten Charakterisierungstechniken für geträgerte Metallkatalysatoren [100]. Ist die Adsorptionsstöchiometrie zwischen Probenmolekül und Metall bekannt, so können aus der adsorbierten Menge die Oberfläche und die Dispersion des Metalls ermittelt werden. Die Bestimmung der für die Ausbildung einer Monoschicht benötigten Adsorbatmenge kann sowohl über statische Methoden wie Gravimetrie oder Volumetrie als auch über dynamische Methoden geschehen. Auf die statischen Methoden wird im Folgenden nicht weiter eingegangen, da in dieser Arbeit ausschließlich mit der dynamischen Methode der Pulsadsorption gearbeitet wurde.

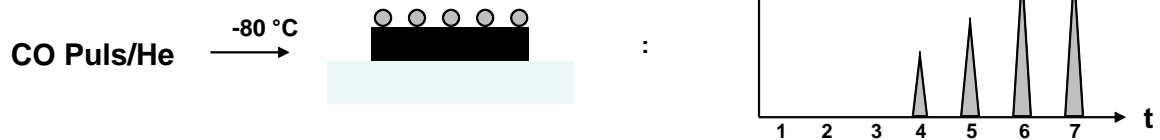
Bei der dynamischen Pulsadsorption wird das Adsorbat solange in kleinen, genau bekannten Mengen in einen Inertgasstrom gepulst, bis die Probe gesättigt ist. Anschließend können die adsorbierten Probenmoleküle wieder in einer TPD desorbiert werden. Genau wie bei den temperatur-programmierten Techniken hat

auch bei der Pulschemisorption die Vorbehandlung der Probe gravierenden Einfluss auf das Ergebnis. Die Probenvorbehandlung wird durchgeführt, um die Katalysatoroberfläche von jeglichen adsorbierten Substanzen zu reinigen, und besteht in üblicherweise aus einer Folge von Oxidations-, Reduktions- und Spülschritten bei erhöhter Temperatur. Abb. 6 zeigt eine mögliche Sequenz von Vorbehandlungsschritten und anschließender CO-Chemisorption.

### 1. Vorbehandlung



### 2. CO Chemisorption



**Abb. 6:** Schematische Darstellung einer CO-Puls-Chemisorption incl. Vorbehandlung.

Die Katalysatorprobe wird zunächst bei erhöhter Temperatur im  $\text{O}_2/\text{He}$ -Strom oxidiert und dann bei derselben Temperatur mit einem Inertgas gespült, um die Reaktionsprodukte der Oxidation zu entfernen. Dies ist nicht immer quantitativ möglich. Aus diesem Grund und um den Katalysator zu aktivieren, wird meist im Anschluss noch eine Reduktion in  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Strom bei weiterhin erhöhter Temperatur durchgeführt. Dabei kann  $\text{H}_2$  sowohl als Bulk-Hydrid-Phase, in chemisorbierter oder auch in physisorbierter Form auf dem Katalysator verbleiben. Im Allgemeinen lassen sich diese „ $\text{H}_2$ -Rückstände“ jedoch durch erneutes Spülen mit einem Inertgas gut entfernen. An der so gereinigten Katalysatoroberfläche kann dann die Chemisorption stattfinden. Die Chemisorptionstemperatur sollte dabei so gewählt werden, dass die

Probenmoleküle möglichst selektiv an den katalytisch aktiven Metallen adsorbieren und nicht am Träger. Im Fall von ceroxidgeträgerten Edelmetallkatalysatoren muss die Chemisorption von CO daher bei - 80 °C durchgeführt werden, während aluminiumoxidgeträgerte Edelmetallkatalysatoren auch bei Raumtemperatur untersucht werden können. Bei höheren Temperaturen würden sich sonst Carbonatspezies auf der Ceroxidoberfläche bilden und so das Ergebnis verfälschen [101].

Wenn das Pulsvolumen genau bekannt ist, kann über die Fläche der Chemisorptionspeaks des TCD-Signals das chemisorbierte Gasvolumen ermittelt und auf die eingesetzte Probenmenge bezogen werden:

$$V_m = \frac{V_{chem}}{m} \quad (1)$$

$V_m$ : chemisorbiertes Volumen pro g Probe

$V_{chem}$ : chemisorbiertes Gesamtvolumen während der Messung

$m$ : Gewicht der Probe

Die spezifische Metalloberfläche  $A$  der Probe pro  $g_{Metall}$  in ergibt sich nach [100]:

$$A = \frac{V_{chem}}{22414} \cdot N_A \cdot n \cdot \frac{1}{m} \cdot a_m \cdot \frac{100}{wt} \quad (2)$$

$N_A$ : Avogadrozahl ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$n$ : Chemisorptionsstöchiometrie

$a_m$ : Oberfläche eines Metallatoms

$wt$ : Metallbeladung des Katalysators in Gewichtsprozent

Die Metalldispersion  $D$  lässt sich nach Formel (3) berechnen [100]:

$$D = \frac{V_{chem} \cdot n}{22414 \cdot m} \cdot \frac{100 \cdot M}{wt} \quad (3)$$

$M$ : atomare Masse des Metalls

Wird vereinfacht angenommen, dass die Metallpartikel kugelförmig sind, so kann der Partikeldurchmesser  $d$  folgendermaßen berechnet werden [102]:

$$d = \frac{6000}{A \cdot \rho} \quad (4)$$

$\rho$ : Dichte des Metalls

### 3.4.3 BET

Da für industrielle Katalysatoren oft poröse Trägermaterialien verwendet werden, ist die Charakterisierung der Textur hinsichtlich BET-Oberfläche und Porenvolumen inzwischen eine Routineprozedur zur Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Materialstruktur und Katalysatorverhalten [44]. Texturanalysen werden mittels Gasadsorptionsmessungen bei niedrigen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Dabei muss grundsätzlich zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden werden. Liegt Chemisorption vor, so wird lediglich eine monomolekulare Adsorptionsschicht auf dem Adsorbens ausgebildet. In diesem Fall kann häufig die Langmuir-Adsorptionsisotherme angewendet werden (s. Abb. 7, gestrichelte Kurve), für die Formel (5) gilt [44].

$$\frac{V}{V_M} = \frac{K \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 + K \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad (5)$$

V: adsorbiertes Gasvolumen

$V_M$ : Volumen der Monoschicht

K: Konstante

p: Druck

$p_0$ : Sättigungsdruck

Danach steigt die Adsorptionsisotherme bei niedrigen Drücken zunächst proportional zu p an und nähert sich dann mit weiter steigendem Druck asymptotisch der monomolekularen Bedeckung an.

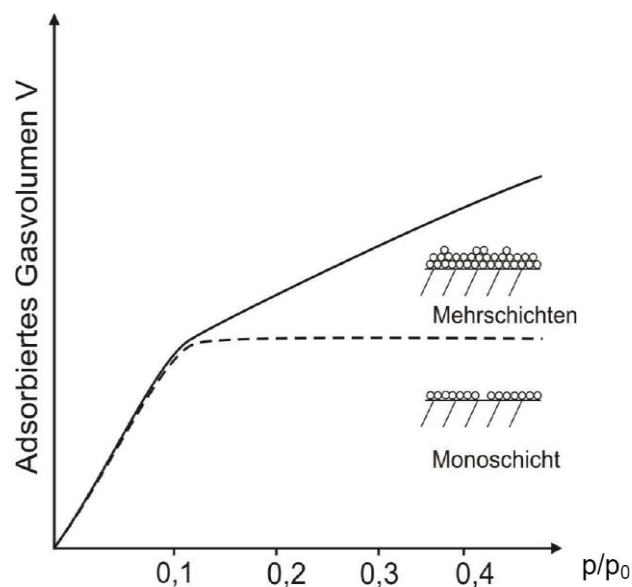


Abb. 7: Mehrschicht- (BET-Isotherme) und Monoschichtadsorption (Langmuir-Adsorptionsisotherme) [44].

Im Unterschied zur Chemisorption ist bei der Physisorption oft Mehrschichtadsorption zu beobachten. Diese gewinnen ab einem  $p/p_0$ -Verhältnis von 0,1 zunehmend an Bedeutung und können nicht mehr mit der Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben werden. Im Jahr 1938 gelang es Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet und Edward Teller erstmals das Langmuir-Modell auf Mehrschichtadsorptionen zu erweitern und eine für praktische Anwendungen geeignete Adsorptionsisotherme daraus abzuleiten [103]. Mittels der von Ihnen entwickelten BET-Gleichung (Formel (6)) kann die Oberfläche poröser Stoffe bestimmt werden.

$$\frac{V}{V_M} = \frac{c \cdot p}{p_0 - p \left( 1 + \frac{c-1}{c} \frac{p}{p_0} \right)} \quad (6)$$

c: eine die Adsorptionswärme enthaltende Konstante

Durch Umformung von Formel (6) und Auftragung von  $p/[V(p_0-p)]$  gegen  $p/p_0$  kann aus der so linearisierten Form von Formel 6 unter Verwendung der Steigung und des Ordinatenabschnitts  $V_M$  und damit schlussendlich die spezifische Oberfläche des untersuchten Stoffs bestimmt werden. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die BET-Isotherme nur im Bereich von  $p/p_0 = 0,05-0,3$  Gültigkeit besitzt. Aufgrund dessen muss auch die Linearisierung in diesem Bereich erfolgen. Außerdem sollte für eine erfolgreiche BET-Messung die Konstante c einen Wert zwischen 20 und 350 besitzen [104]. Zu kleine Werte von c bedeuten eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens, während sehr große Werte von c eine sehr starke Wechselwirkung (Chemisorption) widerspiegeln.

Poröse Materialien werden neben der BET-Oberfläche auch durch ihr Porenvolumen charakterisiert. Zur Bestimmung dieser Größen finden verschiedene auf der Kelvin-Gleichung (Formel (7)) basierende Methoden Anwendung [4].

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V}{R \cdot T} \cdot \frac{2\sigma \cos \theta}{r_p} \quad (7)$$

V: molares Volumen des in der Pore kondensierten Gases

R: allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur

$\sigma$ : Oberflächenspannung des Adsorbats

$\theta$ : Kontaktwinkel zwischen Adsorbat und Feststoff

$r_p$ : Radius der zylindrischen Pore

Mit Hilfe der von Barrett, Joyner und Halenda eingeführten BJH-Methode kann das Porenvolumen ermittelt werden [104-106].

## **4 Experimentelles**

### **4.1 Edukte**

In dieser Arbeit werden verschiedene Polyethylenglykole und Alkoholethoxylate in wässriger Lösung zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert. Die Verbindungen besitzen die allgemeine Strukturformel  $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ , wobei R eine Hydroxy-, eine Aryl- oder eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe sein kann. Eine Übersicht dieser Verbindungen ist in Tab. 2 dargestellt.

**Tab. 2:** Edukte.

<b>Bezeichnung</b>	<b>R</b>	<b>n</b>	<b>mittlere molare Masse in g/mol</b>
<b>Methyldiglykol</b>	Methyl-	2	120
<b>Methyltriglykol</b>	Methyl-	3	165
<b>Methyltetraglykol</b>	Methyl-	4	210
<b>PEG M 350</b>	Methyl-	7	350
<b>PEG M 500</b>	Methyl-	11	500
<b>PEG M 750</b>	Methyl-	16	750
<b>PEG M 1000</b>	Methyl-	22	1000
<b>PEG M 2000</b>	Methyl-	45	2000
<b>PEG 2000 S</b>	OH-	45	2000
<b>PEG A 1100</b>	Allyl-	24	1100
<b>PEG V 1100</b>	Vinyl-	24	1100
<b>Butyldiglykol</b>	Butyl-	2	160
<b>Butylpolyglykol</b>	Butyl-	7	380
<b>Hexyldiglykol</b>	Hexyl-	2	190
<b>Hexylpolyglykol</b>	Hexyl-	7	410

Bezeichnung	R	n	mittlere molare Masse in g/mol
Octyldiglykol	Octyl-	2	220
Octylpolyglykol	Octyl-	7	440
Genapol® LA 030	Lauryl-	3	320
Genapol® LA 050	Lauryl-	5	400
Genapol® LA 070	Lauryl-	7	500
Genapol® O 100	Oleyl-	17	1000
Sapogenat® T 080	Tributylphenyl-	8	614
Dodecanol	Lauryl-	0	190

Zusätzlich wurde das Kokosfettsäuremonoethanolamid Genagen® CA 010 oxidiert. Es besitzt eine mittlere molare Masse von ca.  $125 \text{ g mol}^{-1}$  und die allgemeine Strukturformel:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ , mit  $m = 6, 8, 10, 12, 14$ .

### 4.2 Katalysatorpräparation

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgt mit  $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Au-%: 50; ChemPur),  $\text{Au}(\text{OH})_3$  (Au-%: min. 79; Alfa Aesar),  $\text{AuCN}$  (Premion®, 99,99 % (metals basis); Alfa Aesar) und/oder  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Pt-%: 40; ChemPur) auf unterschiedlichen Trägermaterialien. In Tab. 3 sind die verwendeten Trägermaterialien und ihre Textureigenschaften dargestellt.

**Tab. 3:** Eigenschaften der Trägermaterialien.

Bezeichnung	Reinheit [%]	BET- Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Poren- durchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]
<b>AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 (Degussa)</b>	80 % Anatas 20 % Rutil	44,5	18,5	0,2
<b>Aktivkohle Norit® SX 1G (Norit Americas, Inc.)</b>	-	750-1000	14-17	3-4
<b>CeO<sub>2</sub> (Fluka)</b>	99	34,7	27,4	0,2
<b>CeO<sub>2</sub> (ChemPur)*</b>	99,9	4,8	222,2	0,3
<b>CeO<sub>2</sub> (Aldrich)</b>	99,9			
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ChemPur)</b>	99,9			
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ChemPur)</b>	99,9		zu klein – nicht messbar	
<b>BaSO<sub>4</sub> (VWR)</b>	98			

\* wenn nicht anders gekennzeichnet, wird CeO<sub>2</sub> (ChemPur) nur als CeO<sub>2</sub> bezeichnet.

Die folgenden Präparationsmethoden sind exemplarisch am Beispiel der Herstellung eines 0,1%-igen Au-Pt-Katalysators auf CeO<sub>2</sub> mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10 (0,1% Au-Pt/CeO<sub>2</sub> 90:10) beschrieben. Für andere Metallbeladungen und -verhältnisse müssen die verwendeten Gold- und Platinmengen entsprechend angepasst werden.



### **4.2.1 Incipient Wetness (IW)**

Für die Präparation von 10 g des oben beschriebenen Katalysators nach der Incipient Wetness-Methode werden 18 mg  $\text{HAuCl}_4$  (50 wt.-% Au) und 2,5 mg  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (40 wt.-% Pt) in 3 mL deionisiertem Wasser gelöst und tropfenweise unter intensiver Durchmischung zu 10 g  $\text{CeO}_2$  gegeben. Nach beendeter Zugabe wird der imprägnierte Träger über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Der so erhaltene Precursor wird durch zweistündige Reduktion bei 250 °C (2 h) im Formiergasstrom (5 %  $\text{H}_2$ /95 %  $\text{N}_2$ ) aktiviert.

Die eingesetzte Wassermenge entspricht dem Porenvolumen des  $\text{CeO}_2$  und muss entsprechend bei Verwendung von anderen Trägern angepasst werden.

### **4.2.2 DP Urea**

Für die Herstellung von 60 g des oben beschriebenen Katalysators nach der DP Urea Methode werden 60 g  $\text{CeO}_2$  in 500 mL einer wässrigen Harnstofflösung (0,42 mol  $\text{L}^{-1}$ ) suspendiert. Dazu werden 10,8 mL einer wässrigen Tetrachlorogoldsäurelösung ( $c(\text{Au}) = 5 \text{ g L}^{-1}$ ) und 1,5 mL einer wässrigen Hexachloroplatinsäurelösung ( $c(\text{Pt}) = 4 \text{ g L}^{-1}$ ) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 20 h bei 80 °C stark gerührt und dann unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Abtrennung des Katalysatorprecursors erfolgt durch Filtrieren über eine Glasfritte der Porosität 4. Er wird anschließend chloridfrei gewaschen und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die katalytisch aktive Form des Trägerkatalysators wird durch zweistündiges Calcinieren in Luft bei 200 °C erhalten.

Die eingesetzte Menge Harnstofflösung ist sowohl abhängig von der herzustellenden Katalysatormenge als auch von der Metallbeladung des Katalysators.

### **4.2.3 DP NaOH**

Für die Präparation von 60 g des oben beschriebenen Katalysators nach der DP NaOH Methode werden 60 g  $\text{CeO}_2$  in 300 mL deionisiertem Wasser suspendiert und auf 80 °C temperiert. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird der pH-Wert der Suspension durch langsames Zutropfen von Natronlauge (0,25 mol  $\text{L}^{-1}$ ) auf einen Wert von 6,5 eingestellt. Weiterhin werden 10,8 mL einer wässrigen Tetrachlorogoldsäurelösung ( $c(\text{Au}) = 5 \text{ g L}^{-1}$ ) und 1,5 mL einer wässrigen Hexachloroplatinsäurelösung ( $c(\text{Pt}) = 4 \text{ g L}^{-1}$ ) mit 300 mL deionisiertem Wasser verdünnt, auf 80 °C temperiert und ebenfalls durch tropfenweise Zugabe von Natronlauge (0,25 mol  $\text{L}^{-1}$ ) auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Die Edelmetallsäurelösung wird zur Trägersuspension gegeben, der pH-Wert kontrolliert und gegebenenfalls wieder auf pH 6,5 korrigiert. Die resultierende Suspension wird anschließend unter ständiger Kontrolle des pH-Wertes zwei

Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur werden 100 mL einer wässrigen Trimagnesiumdicitratlösung ( $20 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6,5) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension über eine Glasfritte der Porosität 4 filtriert. Der so erhaltene Precursor wird chloridfrei gewaschen und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Durch zweistündiges Calcinieren in Luft bei 200 °C wird der Precursor in die katalytisch aktive Form überführt.

Die zu verwendende Menge Trimagnesiumcitratlösung muss an die Metallbeladung des Katalysators angepasst werden.

### 4.2.4 Kolloid

Für die Herstellung von 60 g des oben beschriebenen Katalysators werden 10,8 mL einer wässrigen Tetrachlorogoldsäurelösung ( $c(\text{Au}) = 5 \text{ g L}^{-1}$ ) und 1,5 mL einer wässrigen Hexachloroplatinsäurelösung ( $c(\text{Pt}) = 4 \text{ g L}^{-1}$ ) mit 500 mL deionisiertem Wasser verdünnt. Dazu werden 3,1 mL einer 2%-igen wässrigen PVA-Lösung gegeben. Die entstehende Mischung wird einige Minuten stark bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 76 mg  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in ca. 20 mL Wasser, langsam zugetropft. Wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, werden 60 g  $\text{CeO}_2$  zugegeben. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur stark gerührt und dann über eine Glasfritte der Porosität 4 filtriert. Der so erhaltene Precursor wird gründlich gewaschen und über Nacht im Trockenschrank getrocknet.

Sowohl die PVA- als auch die  $\text{NaBH}_4$ -Menge müssen an die Metallbeladung angepasst werden.

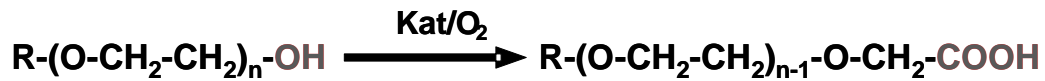
### 4.2.5 Nassimprägnierung (Imp)

Für die Präparation von 60 g des oben beschriebenen Katalysators nach der Nassimprägnierungsmethode werden 60 g  $\text{CeO}_2$  in 300 mL Wasser suspendiert. In einem separaten Becherglas werden 10,8 mL einer wässrigen Tetrachlorogoldsäurelösung ( $c(\text{Au}) = 5 \text{ g L}^{-1}$ ) und 1,5 mL einer wässrigen Hexachloroplatinsäurelösung ( $c(\text{Pt}) = 4 \text{ g L}^{-1}$ ) mit 300 mL Wasser verdünnt. Die so hergestellte Metallsäurelösung wird zur  $\text{CeO}_2$ -Suspension gegeben. Das Ganze wird für 45 min bei 80 °C stark gerührt. Anschließend werden 0,8 g  $\text{NaBH}_4$  gelöst in 10 mL Wasser schrittweise hinzu gegeben und weiter gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Der Katalysator wird über eine Glasfritte der Porosität 4 abfiltriert, chlordfrei gewaschen und über Nacht im Trockenschrank getrocknet.

Die eingesetzte Menge  $\text{NaBH}_4$  muss an die verwendete Metallbeladung des Katalysators angepasst werden.

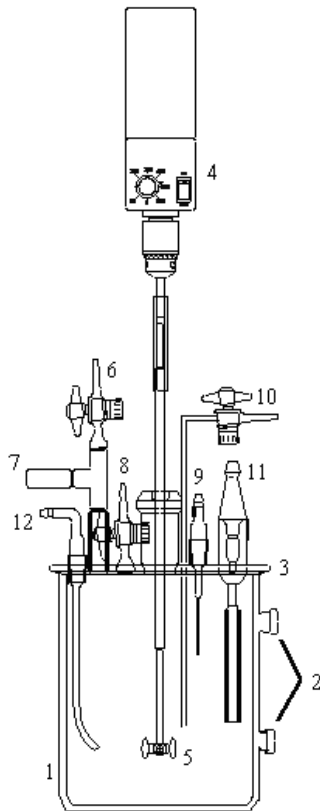
### 4.3 Versuchsaufbau und -durchführung

Die hergestellten Katalysatoren werden in der Flüssigphasen-Oxidation von tensidischen Alkoholen zu den entsprechenden Carbonsäuren eingesetzt (s. Abb. 8).



**Abb. 8:** Allgemeine Reaktionsgleichung der heterogen katalysierten Oxidation von tensidischen Alkoholen.

Die Reaktion findet im Edelstahldruckreaktor (1.4571 Edelstahl) unter Sauerstoff-überdruck statt. In Abb. 9 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.



**Abb. 9:** Schematischer Aufbau des Stahlreaktors, nähere Erläuterungen im Text.

**Abb. 10:** Fotografie des Stahlreaktors.

Er besteht aus einem doppelwandigen Edelstahltopf {1} mit einem Reaktorvolumen von 1700 mL, der über die Anschlüsse {2} mit einem Thermostaten verbunden ist. Im Reaktordeckel {3} befinden sich sieben Bohrungen für zusätzliche Anbauten. In der Mitte des Deckels befindet sich das Loch für die Rührerdurchführung des Motors {4}, der einen Begasungsrührer {5} im Reaktorinneren antreibt. Über einen Druckminderer in der Sauerstoffleitung kann

der Druck eingestellt und der Sauerstoff über ein Nadelventil {6} in den Reaktor geleitet werden. Der Sauerstoffdruck wird an einem Digitaldruckmessgerät abgelesen, das mit einem Drucksensor {7} verbunden ist. Über ein weiteres Nadelventil {8} kann der Druck wieder abgelassen werden. Ventil {10} ermöglicht eine Probenentnahme, sofern im Reaktor Überdruck herrscht. Über ein Digitalthermometer, das an ein Thermoelement {9} im Reaktordeckel angeschlossen ist, kann die Reaktionstemperatur abgelesen werden. Mit einer pH-Elektrode {11}, die an einen Titrator angeschlossen ist, erfolgt die Messung des pH-Wertes im Reaktorinneren. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Natronlauge über den Einlass {12} geregelt. Der Verbrauch an Natronlauge wird über eine Waage bestimmt und dabei ständig durch einen Computers aufgezeichnet. Abb. 10 zeigt ein Foto der Reaktoranlage. Der Reaktionsansatz im Edelstahldruckreaktor beträgt 1 kg. Die Reaktionslösung wird mit vorgewärmtem, deionisierten Wasser angesetzt und in den auf Reaktionstemperatur erwärmten Reaktor gegeben. Bei Oxidationen mit pH-Kontrolle wird der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge vor Reaktionsbeginn eingestellt. Anschließend wird der Luftüberstand im Reaktor gegen Sauerstoff ausgetauscht und die Reaktion durch Anlegen des Sauerstoffdrucks und Einschalten des Begasungsrührers gestartet. Der pH-Wert wird während der Reaktion durch Zutitrieren von Natronlauge konstant gehalten. Die Reaktionen im Edelstahldruckreaktor werden abgebrochen, wenn keine signifikante NaOH-Zudosage mehr stattfindet. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Reaktionszeiten. Die Standardreaktionsbedingungen sind Tab. 4 zusammengefasst. Abweichungen davon werden im Text angegeben. Während der Reaktion wird der Sauerstoffdruck im Reaktor konstant gehalten. Einige Versuche werden ohne Titrationskontrolle durchgeführt. Hierbei wird die gesamte, für einen vollständigen Umsatz benötigte NaOH-Menge vor Reaktionsstart zugegeben.

**Tab. 4:** Standardreaktionsbedingungen im Stahlreaktor mit Titrationskontrolle.

---

<b>Eduktkonzentration:</b>	5 % in wässriger Lösung
<b>Katalysatormenge:</b>	10-50 g
<b>Reaktionsansatz:</b>	1000 g
<b>pH-Wert:</b>	11
<b>Temperatur:</b>	80 °C
<b>Sauerstoffdruck:</b>	8 bar
<b>Lauge zur Titration:</b>	16 % oder 32 % NaOH
<b>Rührerdrehzahl:</b>	1000

---

Für die Untersuchung von Langzeitstabilitäten in „Repeated Batches“ wird der Katalysator im Allgemeinen nach einer Reaktion durch Sedimentieren und anschließendes Dekantieren der Reaktionslösung abgetrennt und sofort wieder in einem neuen Batch eingesetzt oder ggf. vor erneutem Einsatz für eine gewissen Zeitspanne im geschlossenen Reaktor bei 80 °C in Eduktlösung aufbewahrt. In besonders gekennzeichneten Versuchreihen fand die Katalysatorabtrennung und -aufbewahrung unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre statt.

#### **4.4 Analysenmethoden**

Für die Untersuchung der Reaktionslösungen hinsichtlich Umsatz und Selektivität wurden sowohl HPLC als auch <sup>1</sup>H-NMR genutzt. Bisher ist per HPLC nur eine Analyse der Methyl-, Allyl- und Vinyl-ethoxylate und PEG 2000 S möglich. Für alle anderen Edukte wird <sup>1</sup>H-NMR verwendet.

##### **4.4.1 HPLC**

Die HPLC-Analyse wird mit einem Shimadzu HPLC-System durchgeführt. Dieses besteht aus Autosampler, Pumpe, Trennsäule, Ultraviolett- und Brechungsindex-Detektor. Für die Auswertung werden die Signale des Brechungsindex-Detektors verwendet. Die HPLC-Bedingungen sind in Tab. 5 zusammengefasst.

**Tab. 5:** HPLC-Bedingungen.

---

<b>HPLC-Säule:</b>	BIO-RAD HPLC Column HPX 87 H (300 x 7,8 mm)
<b>Säulentemperatur:</b>	60°C
<b>HPLC-Laufmittel</b>	5 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Flussrate</b>	0,6 mL min <sup>-1</sup>
<b>Detektor:</b>	Brechungsindex
<b>Messdauer pro Probe:</b>	30 min

---

Vor der Messung werden die bei den Versuchen genommenen Proben zur Abscheidung von Katalysatorpartikeln 10 Minuten bei 14000 rpm zentrifugiert und anschließend mit deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von etwa 5 g L<sup>-1</sup> verdünnt.

Die Ermittlung der Eduktkonzentrationen der Ausgangssubstrate erfolgt über eine Einpunktkalibrierung. Produktkonzentrationen werden bei selektiv verlaufenden Oxidationen über die Kalibrierung eines Produktpeaks einer vollständig umgesetzten Reaktion bestimmt. Die Konzentrationen unbekannter Produkte oder Zwischenprodukte werden über die Peakfläche im RI-Chromatogramm abgeschätzt.

### 4.4.2 NMR

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen werden von der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Burgkirchen, an einem Bruker AV 300 bzw. Bruker AV 400 Spektrometer durchgeführt und manuell mit entsprechender Software ausgewertet. Dafür werden ca. 100  $\mu\text{L}$  der zu untersuchenden Probe mit ca. 1 mL eines geeigneten deuterierten Lösungsmittel versetzt, in die Probenschleife gegeben und mit Hilfe eines Magnetfeldes vermessen (Dauer ca. 5 min). Nach Aufnahme des Spektrums werden die chemischen Verschiebungen je nach Lösemittel auf ein bestimmtes Signal kalibriert. Mittels dieser  $^1\text{H}$ -NMR-Methode lassen sich die Ethoxylate (Edukte) und Ethercarbonsäuren (Produkte) qualitativ unterscheiden: Bzgl. der Edukte wird für die Methylengruppe des endständigen Alkohols ein Triplett (verursacht durch die Spin-Spin-Kopplung mit der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe) bei ca. 3,90 ppm beobachtet. Bei den Produkten liegt diese Methylengruppe oxidiert vor und besitzt folglich kein  $^1\text{H}$ -NMR-Signal, während die in Nachbarschaft befindliche  $\text{CH}_2$ -Gruppe jetzt ein neu auftretendes Singulett bei ca. 4,2 ppm aufweist [38].

### 4.4.3 MS

Die massenspektrometrischen Untersuchung der Edukte erfolgt in dem Linear Ion Trap Quadrupole Massenspektrometer QTrap der Firma AB Sciex Instruments. Dazu wird die Probe in einem 1:1 Methanol-Wasser-Gemisch auf 50  $\text{mg L}^{-1}$  verdünnt und via Spritzeninfusion bei 10  $\mu\text{L min}^{-1}$  vermessen. Pro Probe werden 10 Scans mit positiver Polarität und einer Auflösung von 1 amu mittels der Multichannel Aquisition Methode durchgeführt. Die Messung beginnt bei 50 amu und endet bei 1700 amu. Als Ionenquelle wird ein Turbo Ion Spray verwendet. Die Datenaufnahme und Darstellung der Spektren erfolgt am Computer mittels der Geräte-Software Analyst 1.4.2.

## 4.5 Bestimmung von Aktivität und Selektivität

Für die Ermittlung des Umsatzes und der Selektivität einer Reaktion wurden die Ergebnisse der HPLC- bzw. NMR-Messungen herangezogen. So ergibt sich der Umsatz  $X_A$  des Ausgangsstoffes A aus dem Stoffmengenverhältnis des bereits umgesetzten Edukts zum ursprünglich eingesetzten [43]:

$$U_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \cdot 100 \quad (8)$$

$U_A$ : Umsatz des Edukts A

$n_{A0}$ : Ausgangsstoffmenge des Edukts A

$n_A$ : momentane Stoffmenge des Edukts A

Die Selektivität  $S_{PA}$  eines Katalysators gibt an, welcher Anteil der insgesamt umgesetzten Eduktmenge in das gewünschte Produkt umgesetzt wurde:

$$S_{PA} = \frac{n_P - n_{P0}}{n_{A0} - n_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_P|} \cdot 100\% \quad (9)$$

$n_{P0}$ : Stoffmenge des gewünschten Produkts P zu Reaktionsbeginn

$n_P$ : momentane Stoffmenge des gewünschten Produkts P

$v_A, v_P$ : stöchiometrische Koeffizienten

Die Aktivität  $a$  beschreibt die Umsatzgeschwindigkeit des Ausgangsstoffes bezogen auf den katalysierenden Feststoff und wird folgendermaßen berechnet:

$$a = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot m_{Metall}} \quad (10)$$

$a$ : Aktivität

$\Delta n$ : Stoffmengenänderung im Zeitintervall  $\Delta t$

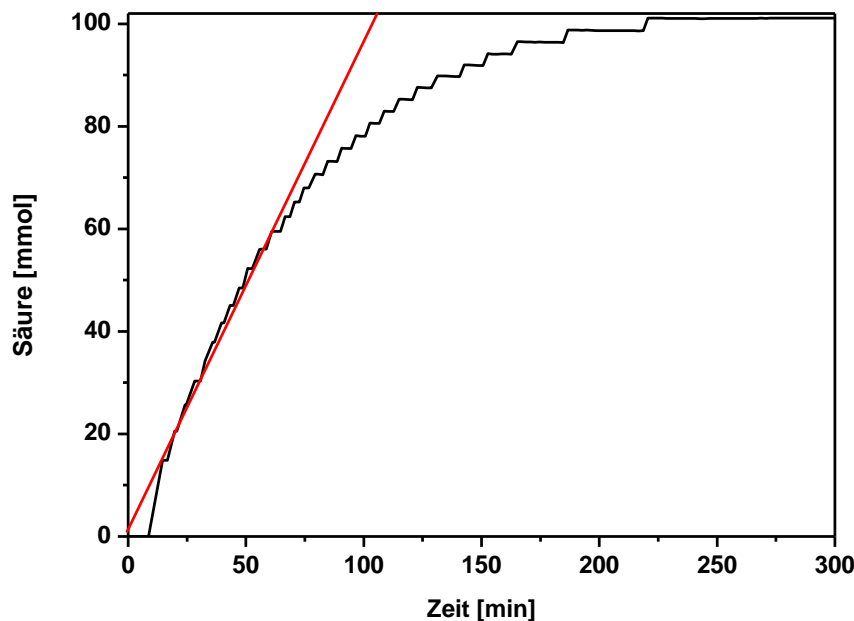
$n_{Metall}$ : eingesetzte Edelmetallmenge

Die Titrationskurven der im Stahlreaktor durchgeführten Oxidationen können in Stoffmengen-Zeit-Diagramme umgewandelt werden (s. Abb. 11). Um den Vergleich von Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallbeladungen und -verhältnissen zu ermöglichen, wurde die Aktivität als spezifische Aktivität nicht auf die Katalysatormenge sondern auf den Edelmetallgehalt des Katalysators bezogen. Da sich die Aktivität im Verlauf der Reaktionen ändert, wird jeweils die spezifische Aktivität zwischen 20 und 60 % Umsatz als umgesetzte Stoffmenge pro Zeiteinheit und eingesetztem Edelmetall in der Einheit  $\text{mmol g}_{Me}^{-1} \text{min}^{-1}$  angegeben. Die Fitlinie, aus deren Steigung die Aktivität abgeleitet wird, ist ebenfalls in Abb. 11 dargestellt.

Einige Titrationskurven weisen kleine Stufen oder größere Sprünge auf, die die Auswertung erschweren und zu unterschiedlichen Laugenverbräuchen bei gleichem Umsatz führen. Mögliche Gründe sind:

- Probleme beim Einstellen des pH-Wertes durch hohe Eduktkonzentrationen
- Probleme beim Einstellen des pH-Wertes bei amphoteren Substanzen (GENAGEN® CA 010)

- Druckundichtigkeit der Druckhalteventile durch Kristallbildung im Titrator oder im Druckhalteventil bei hoch-konzentrierter Natronlauge



**Abb. 11:** Konzentrations-Zeit-Diagramm einer 5 %igen Genapol® LA 070 Umsetzung mit einem 0,5 %igen Au-Pt/CeO<sub>2</sub> (90:10) Nassimprägnierungs-Katalysator (schwarz) und des linearen Fits zwischen 20 und 60 % Umsatz zur Aktivitätsermittlung (rot).

### 4.6 Katalysatorcharakterisierung

Zur Charakterisierung der Katalysatoren hinsichtlich Metallgehalt und -dispersion, aktiver Oberfläche und Porenvolumen wurden die im Folgenden beschriebenen Techniken und Verfahren verwendet.

#### 4.6.1 Temperatur-programmierte Verfahren

Zur Untersuchungen der Katalysatoren mittels Temperatur-programmierten Verfahren wird ein TPD/TPR 2900 Analyzer (Micromeritics) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet.

Die Bestimmung der Reduktionstemperatur der Edelmetallspezies des Katalysators erfolgt durch Temperatur-programmierte Reduktion (TPR). Dazu werden je nach Metallbeladung des Katalysators 200 bis 500 mg des unreduzierten Katalysatorprecursors oder des bereits aktivierten Katalysators in ein Quarzröhrchen eingewogen und im H<sub>2</sub>/Ar-Carriergasstrom (5 % H<sub>2</sub>) mit einer Temperaturrampe von 10 K min<sup>-1</sup> von -20 °C bis 500 °C erhitzt. Dabei werden Detektorsignal und Temperatur der Probe per Computer aufgenommen.



Um die Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber Sauerstoff zu ermitteln, wird im Anschluss an die TPR-Messung eine Temperatur-programmierte Oxidation (TPO) durchgeführt. Die Durchführung der TPO-Messung ist analog zur Temperatur-programmierten Reduktion, allerdings werden hier 5 % O<sub>2</sub> in He als Carriergas verwendet. Im Anschluss an die TPO-Messung wird nochmals eine TPR-Messung durchgeführt. Zwischen den einzelnen Temperatur-programmierten Schritten eines TPR-TPO-TPR-Zyklus wird die Probe im Argonstrom auf unter 0 °C abgekühlt. Während des gesamten Zyklus wird eine NaOH-Falle verwendet, um eventuell entstehende gasförmige Säuren vor dem Detektor abzufangen.

#### 4.6.2 Chemisorption

Die CO-Chemisorptionsmessungen zur Bestimmung der Dispersion der Edelmetalle auf dem Trägermaterial werden an einem BELCAT-A der Firma BEL Japan, Inc. durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen Kryo-Ofen, mittels dessen im Temperaturbereich zwischen -100 °C und 1100 °C gearbeitet werden kann.

Für die Messung werden je nach Metallbeladung 50 bis 750 mg in ein Quarzröhrchen eingewogen und entsprechend der Sequenz in Tab. 6 vorbehandelt.

**Tab. 6:** Vorbehandlung-Sequenz der CO-Chemisorptionsmessung.

Schritt	Dauer [min]	Temperatur [°C]	Gas	Gasfluss [sccm]
1	20	400	He	50
2	15	400	He	50
3	15	400	O <sub>2</sub> /He	50
4	15	400	He	50
5	25	400	H <sub>2</sub> /Ar	50
6	15	400	He	50
7	1	-80	He	50
8	10	-80	He	50

Anschließend wird CO/He als Pulsgas so lange in kurzen Pulsen mithilfe des Trägergases (He) über die Probe geleitet, bis kein CO mehr adsorbiert wird und die Pulse den Detektor in unveränderter Konzentration erreichen. Das Volumen der Probenschleife beträgt 0,345 cm<sup>3</sup> (STP) und wird von der Steuerungssoftware (Catalyst Analyzer BELCAT-144, Version 2.3.6) automatisch anhand der aktuellen Temperatur und des herrschenden Drucks errechnet. Die Probenschleife wird 60 s mit 50 sccm des Pulsgases durchströmt. Als Pulsgas können entweder 10 % CO/He

direkt verwendet oder mit Hilfe der eingebauten Mixgas-Unit mit He auf kleinere CO-Konzentrationen verdünnt werden. Die Pulse werden mit 30 sccm He als Carriergas über die Probe geleitet. Dabei wird das Detektorsignal von der Steuerungssoftware erfasst, aufgezeichnet und integriert. Bedingt durch den bei sehr niedrigen Temperaturen auftretenden chromatographischen Effekt und das dadurch bedingte „verschmieren“ der Peaks kann die automatische Peakerkennung der Software nicht genutzt werden. Stattdessen wird vorgegeben, dass der Peak 15 s nach Injektion des Pulses für 720 s integriert werden soll. Es werden so lange CO-Pulse injiziert, bis mindestens 3 Peaks die gleiche Fläche aufweisen. Als Kriterium wird dem Programm hier eine Abweichung von maximal  $\pm 2,0$  % vorgegeben. Anschließend kann die Messung mit Hilfe der zugehörigen Auswertesoftware (ChemMaster, Version 1.1.7) hinsichtlich der adsorbierten CO-Menge, der Metalldispersion und des Partikeldurchmessers ausgewertet werden. Dazu werden neben der Probenmenge folgende von BEL Japan, Inc. vorgegebene Parameter für Au und Pt verwendet (s. Tab. 7):

**Tab. 7:** Metall-Parameter zur Dispersionsbestimmung.

Metall	Gewicht [g/mol]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Querschnitt [nm <sup>2</sup> /atom]	Stöchiometriefaktor
Au	196,967	19,32	0,087	0
Pt	195,080	21,45	0,080	1-2

### 4.6.3 ICP-OES

Um den tatsächlichen Metallgehalt der Ceroxid-geträgerten Katalysatoren per ICP-OES bestimmen zu können, müssen diese zunächst reduktiv aufgeschlossen werden. Dazu werden 0,5 g der 0,1 %igen Katalysatoren bzw. 0,2 g der 1 %igen Katalysatoren eingewogen, in 6 mL Milipore®-Wasser suspendiert und auf ca. 100 °C erhitzt. Zu der heißen Suspension werden 6 mL konzentrierte HNO<sub>3</sub> gegeben und das Ganze 10 min unter Rühren zum Sieden gebracht. Anschließend werden 6 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % in Wasser) in vier Schritten à 1,5 mL zugegeben. Die entstandene Suspension wird 45 min bei Siedetemperatur stark gerührt. Dann werden 2,5 mL konzentrierte HCl in zwei Schritten vorsichtig zugetropft und die Mischung ohne weitere Wärmezufuhr einige Minuten gerührt, bis sich die Metallpartikel vollständig aufgelöst haben. Abschließend wird die Aufschlusslösung in einem Messskolben mit Milipore®-Wasser bis zum Eichstrich auf 50 mL aufgefüllt.

Der Metallgehalt der Aufschlüsse wird in einem iCAP 6300 Duo der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. bestimmt. Das Gerät bietet die Möglichkeit sowohl axial als auch

radial zu messen. Für die simultane Bestimmung der Gold- bzw. Platinkonzentration der Aufschlüsse wird die etwas empfindlichere axiale Plasmabetrachtung gewählt.

Als Plasmagas wird Argon 4.8 verwendet und als Spülgas dient Stickstoff 5.0. Die Plasmaleistung beträgt sowohl im UV- als auch im Vis-Bereich 1150 W. Spül- und Analysenpumprate werden mit je 50 rpm identisch gewählt - eine Stabilisierungszeit zwischen Spülvorgang und Analyse entfällt somit. Aufgrund der hohen Cerkonzentration der Aufschlüsse ist eine Matrixanpassung der Kalibrationsstandards erforderlich. Diese erfolgt durch Einstellen einer  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration von 18,9 g/L bei einer Einwaage von 0,5 g Katalysator bzw. 7,6 g/L bei einer Einwaage von 0,2 g. Die für die Bestimmung der einzelnen Metalle verwendeten Wellenlängen sind in Tab. 8 angegeben. Vor dem Messen der Probensequenz wird das Gerät mit Hilfe von vier Mischstandards, in denen Au und Pt in den in Tab. 8 angegebenen Konzentrationsbereichen gemeinsam enthalten sind, kalibriert.

**Tab. 8:** Parameter für die Metallgehaltsbestimmung der Katalysatoraufschlüsse.

Element	Wellenlänge [nm]	Konzentrationsbereich [mg/L]
<b>Au</b>	242,795	1-50
<b>Pt</b>	214,423	0,1-5

Zusätzlich zu den Katalysatoraufschlüssen werden auch die Reaktionslösungen der Alkoholorxidationen per ICP-OES auf ihren Au- und Pt-Gehalt untersucht. Auch hier wird die axiale Plasmabetrachtung eingesetzt. Die Plasmaleistung beträgt ebenfalls 1150 W im UV- und Vis-Bereich. Allerdings sind Spül- und Analysenpumprate mit 25 rpm geringer als bei der Untersuchung der Katalysatoraufschlüsse. Eine Matrixanpassung der Standards ist in diesem Fall nicht notwendig. Zur Kalibration werden fünf Standards verwendet. Die verwendeten Wellenlängen und Konzentrationsbereiche sind in Tab. 9 aufgeführt.

**Tab. 9:** Parameter für die Metallgehaltsbestimmung der Reaktionslösungen.

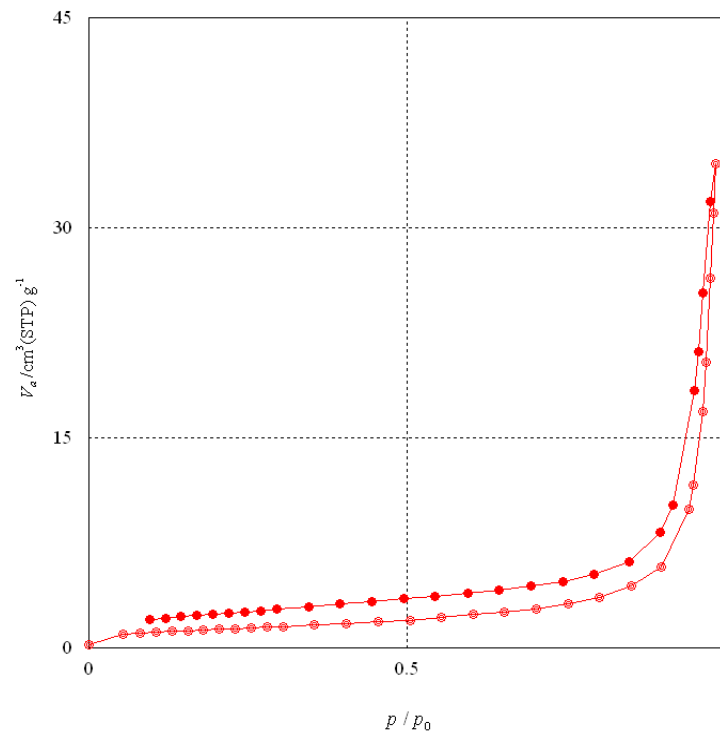
Element	Wellenlänge [nm]	Konzentrationsbereich [mg/L]
<b>Au</b>	242,795 und 267,595	0,025 - 10
<b>Pt</b>	214,423	0,025 - 1

#### 4.6.4 BET-Oberfläche und Porenvolumen

Die Bestimmung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens wird mit Hilfe von Mehrpunkt-Stickstoff-Adsorptionsmessungen an einem Belsorp Mini II der Firma BEL

Japan Inc. bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Dazu werden ca. 50 mg der Probe in ein Probenröhrchen eingewogen und am Messgerät im Vakuum für 2 h bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt. Anschließend wird die Messung bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  gestartet. Dabei erhöht das Belsorp Mini II schrittweise den Stickstoffdruck im evakuierten Probenröhrchen, bis der Umgebungsdruck erreicht ist. Parallel dazu wird für jeden Schritt das absorbierte Stickstoffvolumen ermittelt. Am Ende der Mehrpunkt-Adsorptionsmessung wird das Probenröhrchen schrittweise unter Ermittlung des desorbierten Stickstoffvolumens evakuiert.

Die so erhaltenen Adsorptions-Desorptions-Isothermen haben prinzipiell die in Abb. 12 dargestellte Form und werden mit der Belsorp Analysensoftware hinsichtlich der BET-Oberfläche und des Porenvolumens ausgewertet.



**Abb. 12:** Adsorptions-Desorptionsisotherme für  $\text{CeO}_2$  (ChemPur).

### 4.6.5 TEM

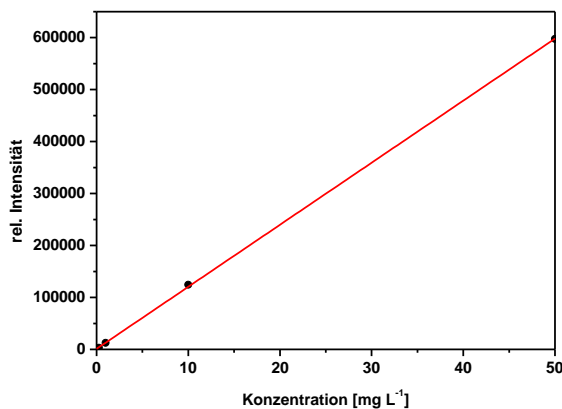
Die HR-TEM Analysen werden bei 200 kV mittels eines JEM-ARM200F (JEOL) durchgeführt, dessen Abberation bei Scanning Transmission (STEM) Messungen durch ein CESCOR (CEOS) korrigiert wird. Das Mikroskop ist ausserdem mit einem JED-2300 (JEOL) energie-dispersiven Röntgen-Spektrometer (EDXS) für chemische Analysen ausgestattet. Für High-angle Annular Dark Field (HAADF) und EDXS wurden ein Brennfleck von 6 c eine  $40\text{ }\mu\text{m}$  Kondensatorblende verwendet. Vor der Messung wurde die Probe auf ein Kohlenstoff-gestütztes Gitter (Maschenweite 300) aufgebracht und ins Mikroskop eingeschleust.

## 5 Ergebnisse

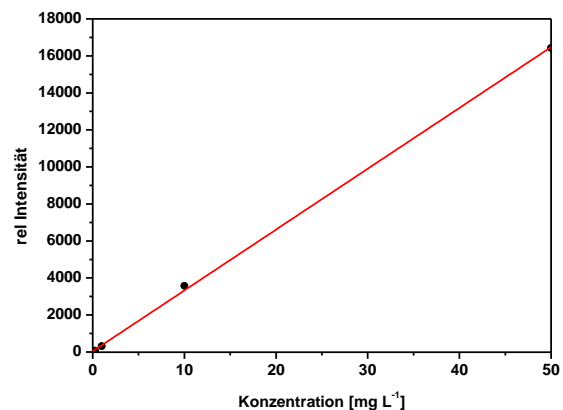
### 5.1 Methodenentwicklung ICP

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren sollten auf ihren Metallgehalt hin untersucht werden. Das für Titandioxid und Aluminiumoxid verwendete Königswasser-Flusssäure-Mikrowellen-Auflösungsverfahren [107] mit anschließender Analyse der Auflösungslösung durch ICP-OES ist für Ceroxid ungeeignet, da sich in diesem Fall unlösliches Cerfluorid bildet. Es war daher notwendig, ein neues Auflösungsverfahren zu entwickeln. Nach mehreren Anläufen gelang es schließlich, das  $\text{CeO}_2$  mit Hilfe eines reduktiven Salpetersäure-Wasserstoffperoxid-Auflösungsaufzulösen. Anschließend musste HCl zugegeben werden, um auch die Edelmetalle in Lösung zu bringen. Die genaue Vorgehensweise wird in Kapitel 4.6.3 erläutert.

Die entstandenen Auflösungslösungen wurden per ICP-OES auf ihren Edelmetallgehalt hin untersucht. Dazu wurde das Gerät zunächst mit wässrigen Au-Pt-Standards kalibriert. Die sich ergebenden Kalibrationskurven für die Au-Linie bei 242,795 nm und die Pt-Linie bei 214,423 nm sind in Abb. 13 und Abb. 14 dargestellt.



**Abb. 13:** Kalibrationsdaten und linearer Fit für die Au-Linie bei 242,795 nm ohne Matrixanpassung der Standards.



**Abb. 14:** Kalibrationsdaten und linearer Fit für die Pt-Linie bei 214,423 nm ohne Matrixanpassung der Standards.

Tab. 10 zeigt die Eckdaten der Kalibrierung beider Linien im Überblick. Die Korrelation beider Fits war ausreichend genau und die Bestimmungsgrenzen lagen weit unterhalb den zu erwartenden Konzentrationen.

## Kapitel 5: Ergebnisse

**Tab. 10:** Korrelationen, Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen der Kalibrierung ohne Matrixanpassung für Au 242,795 und Pt 214,423.

Linie	Korrelation	Nachweisgrenze nach $3\sigma$ [mg/L]	Bestimmungsgrenze nach $10\sigma$ [mg/L]
<b>Au 242,795</b>	0,999852	0,000353	0,001177
<b>Pt 214,423</b>	0,999331	0,000452	0,001505

Mit diesen Kalibrierungen wurde eine Aufschlusslösung (Probe 1) mit genau bekanntem Au- und Pt-Gehalt vermessen. Der Cergehalt der Probe betrug 8,1 g/L. In Tab. 11 sind die Edelmetall-Soll-Konzentrationen, die gemessenen Konzentrationen und die prozentuale Abweichung des Messwertes zum Soll-Wert dargestellt.

**Tab. 11:** Ergebnis der Messung von Probe 1 ohne Matrixanpassung der Kalibrationsstandards.

Linie	Soll [mg/L]	Gemessen [mg/L]	Abweichung [%]
<b>Au 242,795</b>	9,0	5,94	34
<b>Pt 214,423</b>	1,0	1,03	3

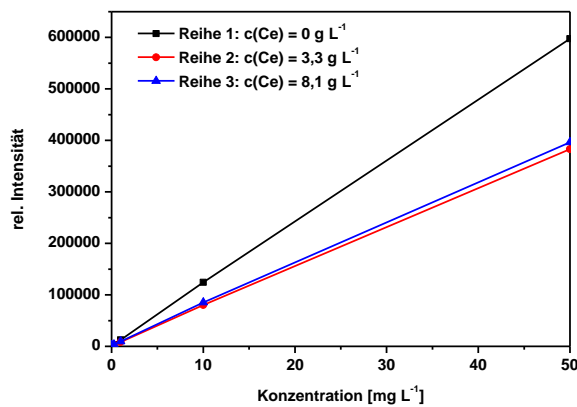
Die so ermittelte Pt-Konzentration entsprach relativ genau der erwarteten. Die Abweichung der Au-Konzentration von über 30 % war jedoch inakzeptabel.

Es fiel auf, dass die sonst grüne Plasmaflamme während der Probenmessung deutlich blau verfärbt war. Cer besitzt mehrere intensive Ionenlinien im Bereich von 400 nm. Außerdem war der Cergehalt der Probe mit 8,1 g/L relativ hoch. Die Messungenauigkeiten sind also vermutlich auf eine Cer-Störung zurückzuführen. Wurden die Signale der Probe 1 mit denen eines entsprechenden matrixangepassten Blanks (Bestandteile: Wasser, HCl, HNO<sub>3</sub> und 8,12 g/L Ce) verglichen, so ergab sich für den Blank ein vergleichsweise unruhiger Untergrund, der zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis führte. Vor allem kleine Pt-Konzentrationen < 0,5 mg/L verschwanden daher völlig im Cer-bedingten Grundrauschen.

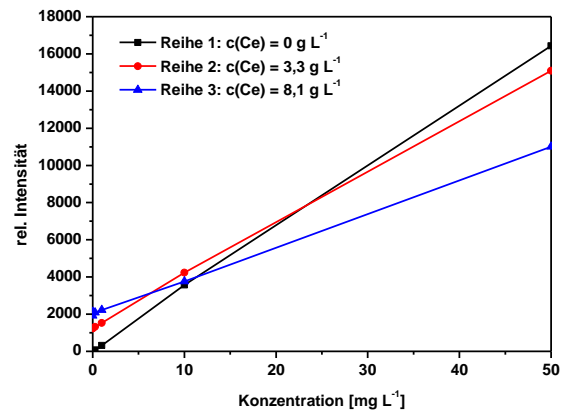
Eine Matrixanpassung der Kalibrationsstandards erschien vor diesem Hintergrund unbedingt notwendig. Im Folgenden musste daher geklärt werden, wie viel Cer den Standards in Form von Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tatsächlich zugesetzt werden muss, um ein möglichst genaues Messergebnis zu erhalten. Dazu wurde das ICP-OES-Gerät mit drei Au-Pt-Standardreihen kalibriert, die unterschiedliche Cer-Konzentrationen enthielten:

- Reihe 1:  $c(\text{Ce}) = 0 \text{ g/L}$
- Reihe 2:  $c(\text{Ce}) = 3,3 \text{ g/L}$  (entspricht einem Aufschluss von 0,2 g Katalysator)
- Reihe 3:  $c(\text{Ce}) = 8,1 \text{ g/L}$  (entspricht einem Aufschluss von 0,5 g Katalysator)

In Abb. 15 und Abb. 16 sind die resultierenden Kalibrationsgeraden für die Au-Linie bei 242,795 nm und die Pt-Linie bei 214,423 nm dargestellt. In Abhängigkeit des Cer-Gehalts der Standards weisen die Kalibrationsgeraden unterschiedliche Steigungen auf. Für die Au-Linie laufen alle Geraden ziemlich genau durch den Ursprung, während bei Pt für kleine Konzentrationen sehr ungleiche Intensitäten gemessen werden. Dies spiegelt die Beobachtung wider, dass bei hohen Cergehalten kleine Pt-Konzentrationen nicht vom Cer-bedingten Grundrauschen differenziert werden können.



**Abb. 15:** Kalibrationsgeraden für die Au-Linie bei 242,795 nm für alle drei Au-Pt-Standardreihen mit unterschiedlicher Matrixanpassung.



**Abb. 16:** Kalibrationsgeraden für die Pt-Linie bei 214,423 nm für alle drei Au-Pt-Standardreihen mit unterschiedlicher Matrixanpassung.

Die Eckdaten der Kalibrierungsreihen 2 und 3 sind in Tab. 12 dargestellt (Reihe 1: s. Tab. 10).

**Tab. 12:** Korrelationen, Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen der Kalibrierungsreihen 2 und 3 für Au 242,795 und Pt 214,423.

Reihe	Linie	Korrelation	Nachweisgrenze nach $3 \sigma$ [mg/L]	Bestimmungsgrenze nach $10 \sigma$ [mg/L]
2	Au 242,795	0,999867	0,000855	0,002850
	Pt 214,423	0,982380	0,001048	0,003493
3	Au 242,795	0,999979	0,001455	0,004851
	Pt 214,423	0,999435	0,002412	0,008040

## Kapitel 5: Ergebnisse

Mit allen drei Kalibrationen wurden je zwei Proben mit genau bekanntem Ce-, Au- und Pt-Gehalt vermessen (s. Tab. 13). Die Messergebnisse wurden mit der eingestellten Sollkonzentration verglichen. Die resultierenden matrixabhängigen Abweichungen in % sind in Tab. 14 dargestellt.

**Tab. 13:** Proben zur Ermittlung der Messungenauigkeit in Abhängigkeit von der Cer-Konzentration der verwendeten Kalibrationsstandards.

Probe	c(Ce) [g/L]	c(Au) [mg/L]	c(Pt) [mg/L]
1	8,1	9,0	1,0
2	3,3	36,0	4,0

**Tab. 14:** Messergebnisse und -abweichungen der Proben 1 und 2 bei verschiedenen Kalibrierungen.

Probe	Linie	Kalibration	Gemessen [mg/L]	Abweichung [%]
1	Au 242,795	1: kein Ce	5,94	-34
		2: 3,3 g/L Ce	7,56	-16
		3: 8,1 g/L Ce	9,40	4
	Pt 214,423	1: kein Ce	1,03	3
		2: 3,3 g/L Ce	1,0	0
		3: 8,1 g/L Ce	0,98	-2
2	Au 242,795	1: kein Ce	27,60	-23
		2: 3,3 g/L Ce	35,61	-1
		3: 8,1 g/L Ce	42,32	18
	Pt 214,423	1: kein Ce	2,98	-26
		2: 3,3 g/L Ce	3,64	-9
		3: 8,1 g/L Ce	4,41	10

Die Messergebnisse zeigen eine geringere Abweichung vom Sollwert, wenn die Cer-Konzentration der Standards genau der Cer-Konzentration der Probe entspricht. Doch trotz genauer Matrixanpassung wichen die gemessenen Werte um mehrere Prozent von den Erwarteten ab.



Um diese Abweichung genauer zu untersuchen, wurden jeweils 10 Proben mit einer Cer-Konzentration von 8,1 g/L und folgenden Au- und Pt-Konzentrationen hergestellt:

- Probe 3: 1 mg/L Au und 0,1 mg/L Pt
- Probe 4: 10 mg/L Au und 1 mg/L Pt
- Probe 5: 25 mg/L Au und 5 mg/L Pt

Die Proben wurden mit einer matrixangepassten Kalibration (8,1 g/L Ce) vermessen. Aus den so ermittelten Konzentrationen wurden Mittelwerte gebildet und mit den erwarteten Werten verglichen. Auf diese Weise ergaben sich die in Tab. 15 angegebenen prozentualen Abweichungen.

**Tab. 15:** Mittelwerte und durchschnittliche Abweichungen der Probenreihen 3 bis 5 bei genau matrixangepasster Kalibrierung.

<b>Probe</b>	<b>Linie</b>	<b>Mittelwert [mg/L]</b>	<b>durchschnittliche Abweichung [%]</b>
<b>3</b>	<b>Au 242,795</b>	0,991	-0,9
	<b>Pt 214,423</b>	0,042	-58
<b>4</b>	<b>Au 242,795</b>	10,1	1
	<b>Pt 214,423</b>	0,979	-2,1
<b>5</b>	<b>Au 242,795</b>	25,19	0,8
	<b>Pt 214,423</b>	5,16	3,2

Auch hier konnte wieder beobachtet werden, dass die durchschnittliche Abweichung vor allem bei sehr kleinen Platinkonzentrationen sehr hoch war. Bei etwas höheren Platinkonzentrationen von 1 mg/L und mehr entsprechen die gemessenen Werte mit einer Abweichung von  $\pm 2$ -3 % jedoch relativ genau den Erwarteten. Und auch für die intensive Au-Linie bei 242,795 nm lagen die beobachteten Abweichungen von  $\pm 1$  % in einem akzeptablen Rahmen.

Um die entwickelte Methode auf ihre Reproduzierbarkeit hin zu überprüfen, wurden 5 Aufschlusslösungen mit genau bekanntem Au- (9 mg/L) und Pt-Gehalt (1 mg/L) und einer Cer-Konzentration von 8,1 g/L mit der matrixangepassten Kalibration (8,1 g/L Ce) vermessen. Die so ermittelten Konzentrationen sind zusammen mit ihren prozentualen Abweichungen vom Sollwert in Tab. 16 dargestellt.

**Tab. 16:** Messwerte und prozentuale Abweichungen der Aufschlussproben mit genau bekanntem Au- und Pt-Gehalt (Au: 9 mg/L; Pt: 1 mg/L) bei genau matrixangepasster Kalibrierung.

Linie	Messwert [mg/L]	Abweichung [%]
<b>Au 242,795</b>	8,77	-2,6
	8,87	-1,4
	8,82	-2
	8,87	-1,4
	8,74	-2,9
<b>Pt 214,423</b>	0,943	-5,7
	0,931	-6,9
	0,936	-6,4
	0,964	-3,6
	0,939	-6,1

Die gemessenen Konzentrationen lagen sowohl für Au als auch für Pt etwas unter den erwarteten Werten, waren jedoch recht gut reproduzierbar. Da die Edelmetallkonzentration der 5 Aufschlüsse genau eingestellt wurde, konnte davon ausgegangen werden, dass die festgestellte und reproduzierbare Abweichung in dem betrachteten Konzentrationsbereich in der Cer-Störung begründet und für alle Proben gleich war. Um diesen Wiederfindungswert bei der Ermittlung des Metallgehaltes der untersuchten Katalysatoren zu berücksichtigen, wurde das Gerät im Folgenden vor der Messung von Katalysatoraufschlüssen mit matrixangepassten Au-Pt-Standards kalibriert. Ferner wurde während der Messsequenz in regelmäßigen Abständen eine Probe mit genau eingestelltem Au- und Pt-Gehalt vermessen. Die so erhaltenen Konzentrationsmesswerte wurden mit der Sollkonzentration der Probe verglichen, um die prozentuale Abweichung zu ermitteln. Diese war für eine Messreihe von 60 Proben (einen Autosamplerlauf) typischerweise konstant, konnte sich aber in ihrer absoluten Größe von Lauf zu Lauf unterscheiden, und musste daher für jede Messreihe neu ermittelt werden. Die gemessenen Konzentrationen der unbekannten Proben einer Messreihe wurden anschließend um die ermittelte prozentuale Abweichung des Wiederfindungswertes vom Sollwert korrigiert.

So ergaben sich für den Aufschluss eines 0,1 %igen Au-Pt-IW/CeO<sub>2</sub>(ChemPur)-Katalysators mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10 die in Tab. 17 dargestellten gemessenen Metallkonzentrationen. Werden diese um die Messabweichung

korrigiert, die mit Hilfe von zusätzlich gemessenen Standards bestimmt wurde, so entspricht die korrigierte Metallkonzentration  $c(\text{korrigiert})$  genau der erwarteten Sollkonzentration  $c(\text{Soll})$ .

**Tab. 17:** Ermittlung der Metallkonzentrationen der Aufschlusslösungen unter Berücksichtigung der Messabweichung.

Element	$c(\text{Soll})$ [mg/L]	$c(\text{gemessen})$ [mg/L]	$c(\text{korrigiert})$ [mg/L]
<b>Au</b>	9,0	9,4	9,0
<b>Pt</b>	1,0	0,98	1,0

Alle im Folgenden aufgeführten Katalysatormetallgehalte, die durch ICP-OES-Messungen mit Hilfe einer matrixangepassten Kalibrierung aus Aufschlusslösungen bestimmt wurden, wurden auf die oben beschriebene Art und Weise um die prozentuale Abweichung des Wiederfindungswertes vom Sollwert korrigiert. Der Edelmetallgehalt der Reaktionslösungen konnte dagegen ohne Matrixanpassung direkt per ICP-OES bestimmt werden.

## 5.2 Katalysatorentwicklung

In dieser Arbeit sollte ein hochaktiver und –selektiver, langzeitstabiler goldbasierter Trägerkatalysator für die aerobe Flüssigphasenoxidation von Alkylethoxylaten entwickelt werden. Im Folgenden wird die Katalysatorentwicklung im Hinblick auf Selektivität, Aktivität und Stabilität gegenüber dem Reaktionsmedium beschrieben. Untersuchungen zur Langzeitstabilität werden anschließend in Kapitel 5.3 detailliert dargestellt.

Jüngste Untersuchungen an titandioxidgeträgerten Goldkatalysatoren zeigten, dass sie für diese Oxidationsreaktion prinzipiell gut geeignet sind, jedoch in Folge von Goldleaching eine völlig unzureichende Langzeitstabilität aufweisen [38]. Zudem konnte in Vorversuchen nachgewiesen werden, dass die Beigabe von geringen Mengen Platin als Zweitmetall nicht nur zu einer signifikanten Aktivitätssteigerung sondern auch zu einer Verminderung des intermediären Leachings führte [42]. Ausgehend von einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10, das sich in diesen Vorversuchen als am günstigsten erwiesen hatte, sollte daher zunächst durch geschickte Auswahl eines geeigneten Trägermaterials versucht werden, intermediäres Leaching der katalytisch aktiven Metalle zu minimieren bzw. wenn möglich vollständig zu unterbinden. Im Weiteren wurde der Katalysator im Hinblick auf Metallbeladung, Präparationsmethode und Metallverhältnis weiter optimiert.

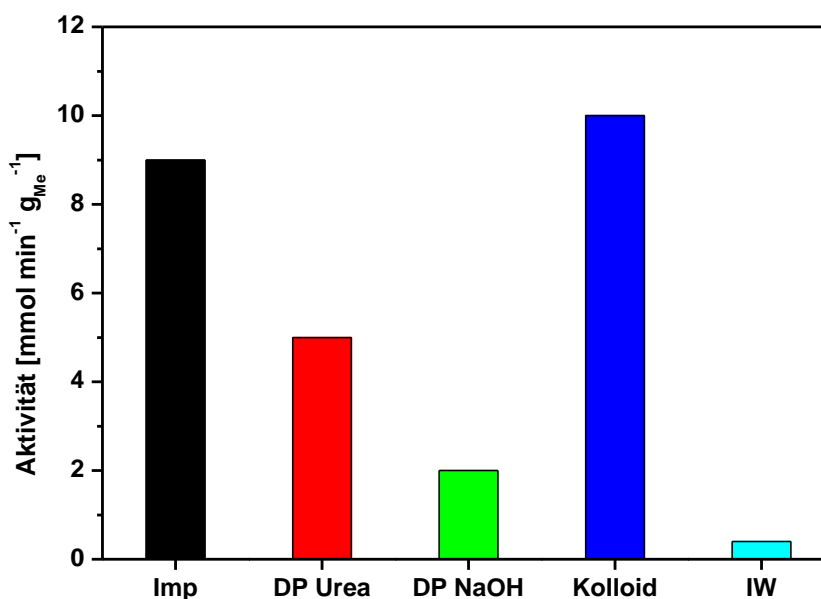
Durch Variation der Alkylgruppenlänge und der Anzahl der Ethylenoxidgruppen des Alkylethoxylats ist eine Vielzahl an Homologen mit unterschiedlich stark ausgeprägtem Tensidcharakter zugänglich (s. Kapitel 4.1). Diese Fülle an möglichen Ausgangssubstanzen macht die Entwicklung eines geeigneten Katalysators ungleich komplexer. Daher sollten grundsätzliche Untersuchungen zum Katalysatordesign zunächst an zwei Modellsystemen durchgeführt werden - dem Methylethoxylat PEG M 1000 und dem Laurylethoxylat Genapol® LA 070 der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH (s. Tab. 2).

### 5.2.1 Vorversuche zur Präparationsmethode

Es existieren zahlreiche literaturbekannte Möglichkeiten zur Präparation von Metall-Trägerkatalysatoren. Für die Herstellung von Goldkatalysatoren werden hauptsächlich Deposition-Precipitation-Methoden mit NaOH oder Harnstoff als Fällungsreagenz oder die Incipient-Wetness-Methode, die zu den Imprägnierungsmethoden zählt, verwendet. Bei den Deposition Precipitation Methoden mit Harnstoff (DP Urea) und Natriumhydroxid (DP NaOH) werden die aktiven Metalle aus einer wässrigen Lösung durch Erhöhung des pH-Werts auf den Träger ausgefällt. Die Incipient Wetness Methode (IW) basiert auf der Imprägnierung der Trägers, bei der nur gerade soviel Flüssigkeit verwendet wird, wie in die Poren des Trägers passt. Diese Methoden sind seit vielen Jahren in der einschlägigen Fachliteratur dafür bekannt, dass sie zu sehr aktiven Au-Katalysatoren für unterschiedlichste Flüssig- und Gasphasenoxidationen führen [48, 108-110].

Soll wie in dieser Arbeit gleichzeitig mit dem Gold ein Zweitmetall auf den Träger aufgebracht werden, so wird in der Literatur oft der Weg über ein Bimetallkolloid gewählt. Zusätzlich zu diesen vier Methoden wurde die Nassimprägnierungsmethode (Imp) als ein fünfter, neuer Präparationsweg entwickelt, bei dem die aktiven Metalle aus wässriger Lösung durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  auf dem Träger abgeschieden werden.

In Form eines kurzen Screenings wurden diese fünf verschiedenen Präparationsmethoden für die Herstellung von 1 %ig beladenen Au-Pt-Katalysatoren mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10 verwendet. Die so hergestellten Katalysatoren wurden in der Oxidation der Modellschubstanz PEG M 1000 auf ihre Aktivität und Selektivität hin untersucht. Ziel dieser Vorversuche war es, eine möglichst unaufwendige Methode zu finden, die einen hoch selektiven und möglichst aktiven Katalysator hervorbringt und so als Standardpräparationsmethode für die weitere Katalysatorentwicklung geeignet ist. In Abb. 17 sind die Aktivitäten der fünf Katalysatoren dargestellt.



**Abb. 17:** Aktivitäten von 1 %igen Au-Pt/CeO<sub>2</sub>-Katalysatoren, hergestellt nach fünf verschiedenen Methoden, in der Oxidation von 5 % PEG M 1000 unter Standardreaktionsbedingungen.

Während alle fünf Katalysatoren eine Selektivität von > 99% aufwiesen, zeigten sie jedoch deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Aktivität. Der IW-Katalysator wies so gut wie keine Aktivität auf und bei beiden DP Methoden war bei der Herstellung das Filtrat nach Abtrennung des Katalysators dunkel verfärbt, was auf eine unvollständige Abscheidung der Edelmetalle auf dem Träger hindeutet. Im direkten Vergleich führten vor allem die Nassimprägnierungs- und die Kolloidmethode zu sehr aktiven Katalysatoren. Beide waren prinzipiell als Standardmethode für die weitere Katalysatorentwicklung geeignet. Die Herstellung eines Katalysators nach der Kolloidmethode dauerte etwa zwei Tage, während die Nassimprägnierungsmethode nur etwa halb so viel Zeit in Anspruch nahm. Aufgrund des deutlich geringeren Zeitaufwandes fiel die Wahl daher letztendlich auf die Nassimprägnierungsmethode.

### 5.2.2 Trägerscreening

In früheren Untersuchungen [42] konnte beobachtet werden, dass intermediäres Gold-Leaching immer dann auftrat, wenn der tensidische Charakter des Eduktes besonders ausgeprägt war. So lösten sich während einer Umsetzung von 5 % Genapol® LA 050 mit einem 1 %igen Au DP Urea Katalysator auf TiO<sub>2</sub> bis zu 2 % des Gesamtgoldgehaltes. Im Gegensatz dazu trat mit demselben Katalysator unter identischen Reaktionsbedingungen bei der Oxidation von PEG M 1000 keinerlei Goldleaching auf. Dieses intermediär auftretende Leaching und das damit

verbundene Goldpartikelwachstum werden als Hauptursache für die zu beobachtende Desaktivierung der Au-Katalysatoren angeführt [38].

Im Vordergrund des Screenings nach geeigneten Trägermaterialien stand daher neben der Aktivität und der Selektivität des Katalysators vor allem auch die Minimierung des Leachings der katalytisch aktiven Metalle.

Aus diesem Grund wurde das Trägerscreening zunächst mit der Modellschubstanz Genapol® LA 070 durchgeführt. Als Trägermaterialien wurden Titandioxid, Aktivkohle, Ceroxid, ein Zirkonium-Hafnium-Mischoxid, Yttriumoxid, Lanthanoxid und Bariumsulfat gewählt. Aluminiumoxid, das grundsätzlich hervorragend als Trägermaterial für Edelmetallkatalysatoren in Flüssigphasenoxidationen geeignet ist [97, 111], konnte hier nicht verwendet werden, da es sich unter den benötigten alkalischen Reaktionsbedingungen teilweise auflöst [38].

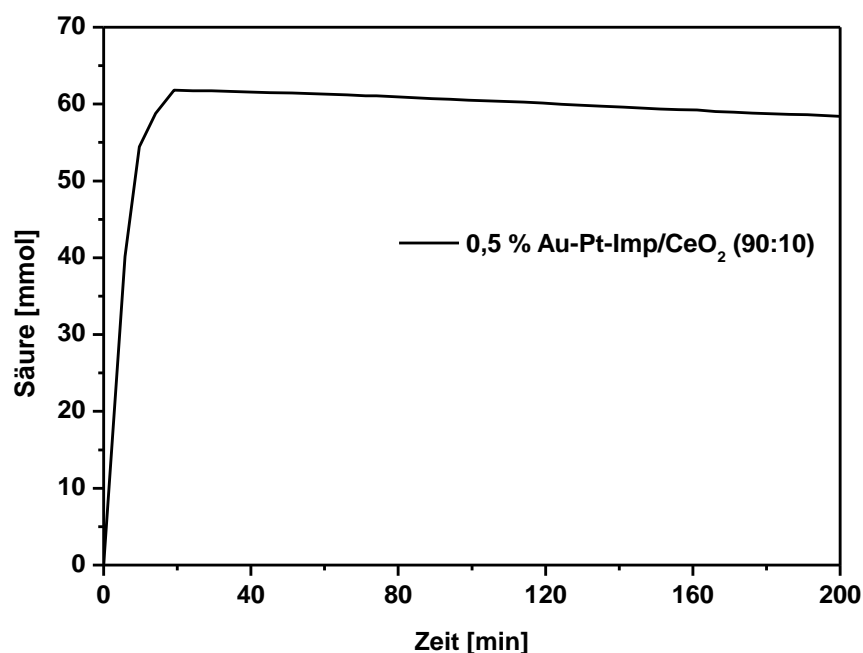
Alle Katalysatoren wurden mit Hilfe der Nassimprägnierungsmethode hergestellt. Die Aktivkohle musste zuvor durch 20-stündiges Altern in 6 M HCl bzw. HNO<sub>3</sub> aktiviert werden. Alle Katalysatoren hatten eine Gesamtmetallbeladung von 0,5 % und ein angestrebtes Gold-Platin-Verhältnis von 90:10. Der Einsatz der Katalysatoren erfolgte im Edelstahldruckreaktor mit Titration unter Standardreaktionsbedingungen mit einer 5 %igen Genapol® LA 070 Lösung. In Tab. 18 sind die Ergebnisse des Trägerscreenings zusammengefasst. Die Höhe des Leachings am Ende der Reaktion ist in % bezogen auf die angestrebte Au- bzw. Pt-Beladung des Katalysators angegeben. Im Fall des Zirkonium-Hafnium-Mischoxids erwies sich die gewählte Präparationsmethode als ungeeignet, da die Edelmetalle während der Reduktion größtenteils neben dem Träger ausfielen. In Folge dessen wurde dieser Träger im Screening nicht weiter berücksichtigt.

**Tab. 18:** Zusammenfassung der Ergebnisse des Trägerscreenings für Genapol® LA 070.

Trägermaterial	Aktivität	Selektivität	Leaching
	[mmol min <sup>-1</sup> g <sub>Me</sub> <sup>-1</sup> ]	[%]	[%]
TiO <sub>2</sub>	6	> 99%	Au: 0; Pt: 2,4
Aktivkohle (HCl)	6	> 99%	Au: 0,14; Pt: 4
Aktivkohle (HNO <sub>3</sub> )	0	-	-
CeO <sub>2</sub> (ChemPur)	58	> 99%	Au: 0; Pt: 0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	> 99%	Au: 0,28; Pt: 1,0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	> 99%	Au: 0,11; Pt: 0,74
BaSO <sub>4</sub>	14	> 99%	Au: 0; Pt: 2,5

Bis auf die mit  $\text{HNO}_3$  aktivierte Aktivkohle zeigten alle Katalysatoren eine gewisse Aktivität und wiesen in der Oxidation des Laurylethoxylats Genapol® LA 070 eine ausgezeichnete Selektivität zum entsprechenden Laurylethercarboxylat von  $> 99\%$  auf. Bei fast allen gewählten Trägermaterialien konnte am Ende der Reaktion Edelmetalleaching festgestellt werden. In allen Fällen zeigte Pt eine höhere relative Ablösungstendenz als Au. Nur bei  $\text{CeO}_2$  konnte nach vollständigem Umsatz kein Au bzw. Pt in der Reaktionslösung detektiert werden und auch ICP-OES-Analysen der Zwischenproben zeigten keinerlei Au- oder Pt-Leaching. Da der Ceroxid-geträgerte Katalysator ausserdem die mit Abstand höchste Aktivität aufwies, wurde nur dieser Träger auch in der Oxidation der zweiten Modellsubstanz PEG M 1000 getestet.

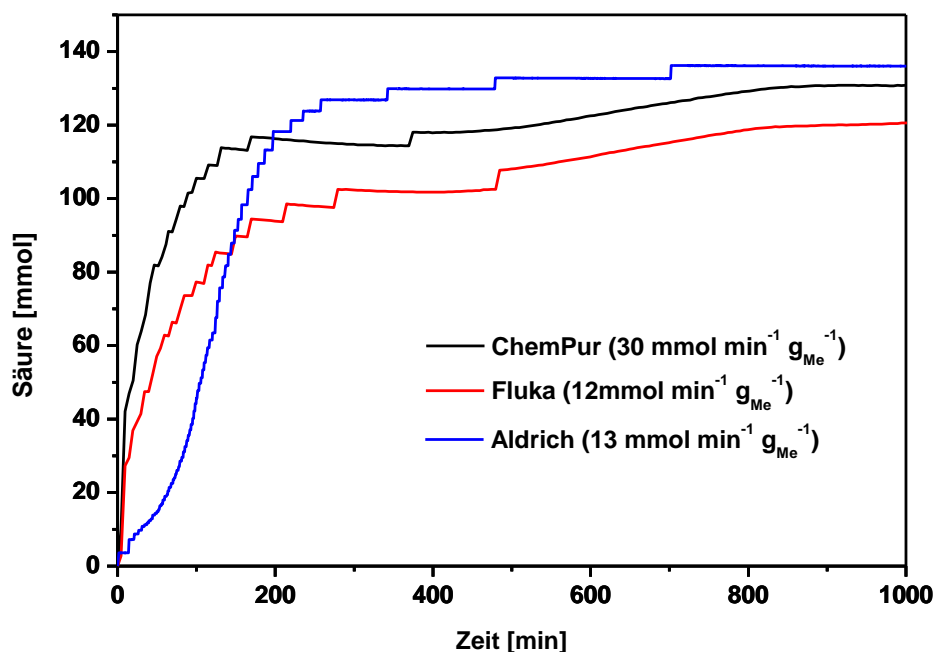
Abb. 18 zeigt das aus der Titrationskurve abgeleitete Stoffmengen-Zeit-Diagramm einer Umsetzung von  $5\%$  PEG M 1000 mit dem  $0,5\%$ igen Au-Pt-Nassimprägnierungs-Katalysator auf Ceroxid. Wie bei allen anderen Katalysatoren des Trägerscreening wurde auch hier ein Au:Pt-Verhältnis von 90:10 gewählt. Die Aktivität betrug  $139 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$  bei vollständiger Selektivität zur entsprechenden Methylethercarbonsäure. Außerdem trat erwartungsgemäß keinerlei Leaching der katalytisch aktiven Metalle auf. Ceroxid eignet sich demnach hervorragend für die Oxidation beider Modellsubstanzen.



**Abb. 18:** Stoffmengen-Zeit-Diagramm einer  $5\%$ igen PEG M 1000 Umsetzung mit dem Katalysator  $0,5\%$  Au-Pt-Imp/CeO<sub>2</sub> (90:10).

Neben dem Ceroxid von ChemPur wurden noch zwei weitere Ceroxide der Firmen Fluka und Aldrich als Trägermaterial getestet. Abb. 19 zeigt die Stoffmengen-Zeit-

Diagramme der Umsetzung von 5 % Genapol® LA 070 mit drei 1 %igen Au-Pt-Nassimprägnierungs-Katalysatoren, geträgert auf den Ceroxiden von ChemPur, Fluka und Aldrich. Der Katalysator auf dem Ceroxid der Firma ChemPur besitzt die mit Abstand höchste Aktivität. Ein plausibler Zusammenhang zwischen Reinheit oder Textureigenschaften des Trägers und der Aktivität des Katalysators ist nicht erkennbar. Alle weiteren Untersuchungen wurden mit dem Ceroxid der Firma ChemPur durchgeführt.



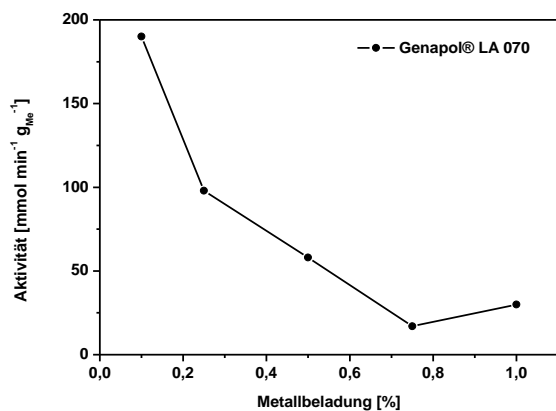
**Abb. 19:** Stoffmengen-Zeit-Diagramme der Umsetzung von 5 % Genapol® LA 070 mit 1 %igen Au-Pt-Nassimprägnierungs-Katalysatoren auf verschiedenen Ceroxiden.

### 5.2.3 Metallbeladung

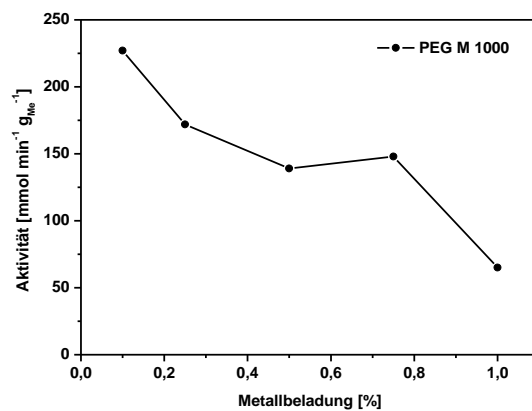
Oftmals hat die Metallbeladung eines Katalysators einen wesentlichen Einfluss auf seine Aktivität und Selektivität. Daher wurde im nächsten Schritt das Verhalten des Katalysators in Abhängigkeit seiner Gesamt-Metallbeladung untersucht. Dazu wurden Au-Pt-Nassimprägnierungskatalysatoren mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10 mit verschiedenen Gesamtmittelbeladungen in der Oxidation von beiden Modellsubstanzen unter Standardreaktionsbedingungen im Stahlreaktor mit Titrationskontrolle eingesetzt. Die Beladungen der Katalysatoren betrugen dabei 0,1 - 1 %. Die eingesetzte Katalysatormenge wurde so gewählt, dass die Gesamtmetallmenge im Reaktionsgemisch immer  $0,05 \text{ g L}^{-1}$  betrug. Als Trägermaterial wurde ausschließlich das Ceroxid von ChemPur verwendet. In Abb. 20 sind die Ergebnisse der Untersuchungen am Modellsystem Genapol® LA 070 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Aktivität mit sinkender Metallbeladung sehr stark zunimmt.



Dieser Trend ergibt sich in etwas schwächerer Ausprägung auch für die Oxidation von PEG M 1000 (s. Abb. 21). Unabhängig von der Metallbeladung betrug die Selektivität für beide Modellsubstanzen > 99 %.



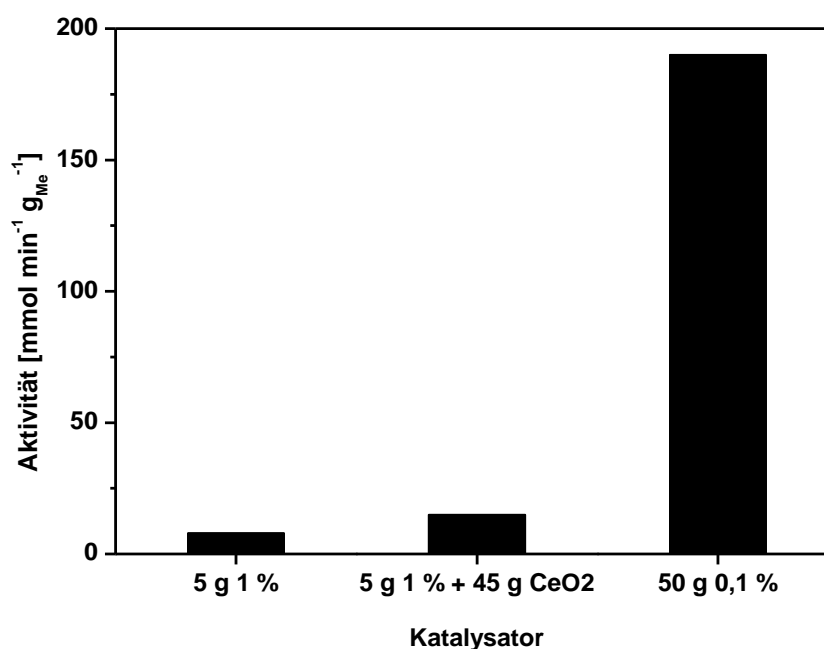
**Abb. 20:** Einfluss der Gesamtmetallbeladung von Au-Pt-Imp/CeO<sub>2</sub> (90:10) auf die Aktivität der Oxidation von 5 % Genapol® LA 070 bei Standardreaktionsbedingungen.



**Abb. 21:** Einfluss der Gesamtmetallbeladung von Au-Pt-Imp/CeO<sub>2</sub> (90:10) auf die Aktivität der Oxidation von 5 % PEG M 1000 bei Standardreaktionsbedingungen.

Um eine Gesamtmetallkonzentration von 0,05 g L<sup>-1</sup> im Reaktor zu gewährleisten musste die eingesetzte Katalysatormenge an die Metallbeladung angepasst werden. D.h. von einem 1 %igen Katalysator wurden 5 g eingesetzt und von einem 0,1 %ig beladenen 50 g. Der Träger selber zeigte in der Oxidation der Modellsubstanzen keine Aktivität. Es konnte jedoch zunächst nicht ausgeschlossen werden, dass die erhöhte Trägermenge keinerlei Einfluss auf die Aktivität hat. Es wäre beispielsweise denkbar, dass eventuelle Verunreinigungen des Edukts, die zu einer Desaktivierung des Katalysators führen können, vom Träger adsorbiert werden. Wäre dies der Fall, würde eine Erhöhung der Trägermenge eine Verminderung des Katalysatorgifts in der Reaktionslösung und somit eine Aktivitätssteigerung zur Folge haben. Um herauszufinden, ob tatsächlich die veränderte Menge an Trägermaterial zu dem beobachteten Aktivitätsanstieg führt, wurde folgender Versuch durchgeführt:

Eine 5 %ige Genapol® LA 070 Lösung wurde mit 5 g eines 1 %igen Au-Pt-Imp-Katalysators und weiteren 45 g CeO<sub>2</sub> unter Standardreaktionsbedingungen oxidiert. Das Ergebnis ist zusammen mit den Aktivitäten eines 1 %igen und 0,1 %ig beladenen Au-Pt-Imp/CeO<sub>2</sub>-Katalysators in Abb. 22 dargestellt. Es wird deutlich, dass die erhöhte Trägermenge nur einen verschwindend geringen Einfluss auf die Aktivität hat. Der starke Aktivitätsanstieg bei sinkender Metallbeladung kann auf diese Weise nicht begründet werden. Die Selektivität blieb von der größeren Trägermenge unbeeinflusst bei > 99 %.



**Abb. 22:** Einfluss der Trägermenge auf die Aktivität der Oxidation von 5 % Genapol® LA 070 bei Standardreaktionsbedingungen.

Wahrscheinlich basiert das beobachtete Verhalten darauf, dass im Allgemeinen mit einer Verringerung der Gesamtm Metallbeladung eines Trägerkatalysators eine Dispersionserhöhung der katalytisch aktiven Metalle einhergeht. Dies konnte auch für Pt-IW-Katalysatoren auf Ceroxid beobachtet werden. In Tab. 19 sind die mit Hilfe von CO-Chemisorptionsmessungen ermittelten Metalloberflächen und relativen Partikeldurchmesser von einem 1 %igen und einem 0,01%ig beladenem Pt-Katalysator aufgeführt. Die angegebenen Partikeldurchmesser wurden dabei wie in Kap. 3.4.2 anhand der adsorbierten CO-Menge berechnet. Da CO bei der gewählten Temperatur nur an Pt, nicht aber an Au adsorbierte, stellt die errechnete Partikelgröße insbesondere bei den Bimetallkatalysatoren keinen absoluten Wert dar, sondern vielmehr einen relativen. Nichtsdestotrotz konnte aufgrund der Chemisorptionsergebnisse die Aussage getroffen werden, dass der niedriger beladene Katalysator eine viel höhere Metalloberfläche pro g<sub>Pt</sub> und damit einen deutlich kleineren Partikeldurchmesser aufweist. Es ist anzunehmen, dass die Metallpartikel auch auf einem 0,1 %ig beladenen Au-Pt-Bimetallkatalysator, der mit der Nassimprägnierungsmethode hergestellt wurde, feiner verteilt – d.h. kleiner und weiter von einander entfernt – sind als auf einem vergleichbaren 1 %igen Katalysator.

Kleine Partikel besitzen häufig mehr Ecken- und Kantenatome als größere Partikel und somit auch mehr freie Valenzen, die für die Reaktion an der Katalysator-

oberfläche benötigt werden [2]. Hinzu kommt, dass der  $\text{CeO}_2$ -Träger keine Mikroporen aufweist. Dadurch sind auch bei einer feineren Verteilung der Metalle wahrscheinlich noch alle Metallpartikel für das Substrat zugänglich und stehen so für die Reaktion zur Verfügung.

**Tab. 19:** Bestimmung der Metalloberfläche und des relativen Partikeldurchmessers von Pt-IW- und Bimetall-Imp-Katalysatoren mit verschiedenen Metallbeladungen durch CO-Chemisorption.

Katalysator	Metalloberfläche pro g Probe [ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ]	Metalloberfläche pro g Pt [ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ]	relativer Partikel- durchmesser
1 % Pt-IW/ $\text{CeO}_2$	0,746	74,6	3,8
0,01 % Pt-IW/ $\text{CeO}_2$	0,049	487,0	0,6
1 % Standardkat	0,028	27,8	10,0
0,1 % Standardkat	0,019	194,0	1,4

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden alle folgenden Untersuchungen an 0,1 %ig beladenen Katalysatoren auf Ceroxid durchgeführt.

#### 5.2.4 Präparationsmethode

Die Effizienz eines Trägerkatalysators ist oft abhängig von der Präparationsmethode, mit der die katalytisch aktiven Metalle auf den Träger aufgebracht wurden. Die Art und Weise, auf die der Katalysator hergestellt wird, hat nicht nur einen Einfluss auf die Partikelgröße, -form und -zusammensetzung, sondern auch darauf, wie stabil der Katalysator gegenüber dem Reaktionsmedium ist. Wie jüngste Ergebnisse zeigen, ist es gerade in der wässrigen Oxidation von tensidischen Substanzen wichtig, dass die Metalle ausreichend stark mit dem Träger wechselwirken, um ein Ablösen der katalytisch aktiven Spezies zu verhindern [38].

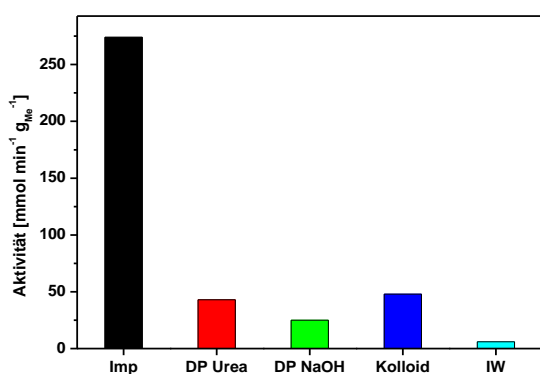
Daher wurden die fünf zu Beginn dieser Arbeit gescreenten Präparationsmethoden noch einmal für 0,1 %ige Au-Pt/ $\text{CeO}_2$ -Katalysatoren mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10 überprüft. Die so hergestellten Katalysatoren wurden aufgeschlossen und per ICP analysiert. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Soll-Metallgehalten in Tab. 20 dargestellt. Nur bei der IW- und der Nassimprägnierungsmethode entspricht der tatsächliche Metallgehalt dem

angestrebten, bei den drei anderen Methoden wird die eingesetzte Metallmenge nicht vollständig auf dem Träger abgeschieden.

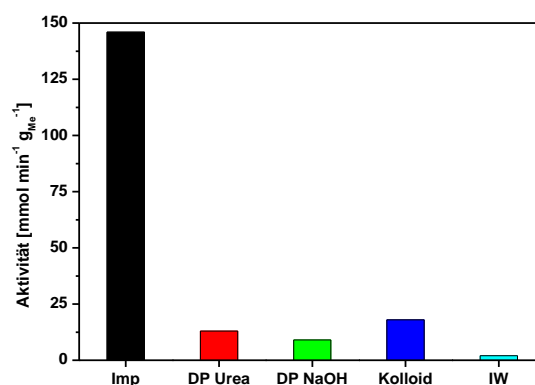
**Tab. 20:** Metallgehalte der fünf 0,1 %igen Au-Pt/CeO<sub>2</sub>-Katalysatoren.

Katalysator	Au-Sollgehalt [%]	Pt-Sollgehalt [%]	Au-Istgehalt [%]	Pt-Istgehalt [%]
DP Urea	0,09	0,01	0,086	0,0088
DP NaOH	0,09	0,01	0,083	0,0089
IW	0,09	0,01	0,090	0,010
Kolloid	0,09	0,01	0,085	0,0089
Imp	0,09	0,01	0,089	0,010

Alle fünf Katalysatoren wurden außerdem unter Standardbedingungen in der Oxidation beider Modellsubstanzen eingesetzt. Für 5 % Genapol® LA 070 ergaben sich die in Abb. 23 dargestellten Aktivitäten bezogen auf den tatsächlichen Metallgehalt der Katalysatoren. Der Nassimprägnierungskatalysator war deutlich aktiver als die anderen vier Katalysatoren. Seine Aktivität betrug das 5-40 fache der anderen Katalysatoren. Die Selektivität lag für alle fünf Katalysatoren bei > 99 %.



**Abb. 23:** Aktivitäten von 0,1 %igen Au-Pt/CeO<sub>2</sub>-Katalysatoren, hergestellt nach fünf verschiedenen Methoden, in der Oxidation von 5 % Genapol® LA 070 unter Standardreaktionsbedingungen (Gesamtmetallkonzentration 0,025 g L<sup>-1</sup>).



**Abb. 24:** Aktivitäten von 0,1 %igen Au-Pt/CeO<sub>2</sub>-Katalysatoren, hergestellt nach fünf verschiedenen Methoden, in der Oxidation von 5 % PEG M 1000 unter Standardreaktionsbedingungen (Gesamtmetallkonzentration 0,025 g L<sup>-1</sup>).

Für die Oxidation der anderen Modellschubstanz PEG M 1000 ergab sich ein ähnliches Bild (s. Abb. 24). Auch hier wies der Nassimprägnierungskatalysator die mit Abstand höchste Aktivität auf. Alle fünf Katalysatoren besaßen auch in der Oxidation des Methylethoxylats eine Selektivität von > 99 %.

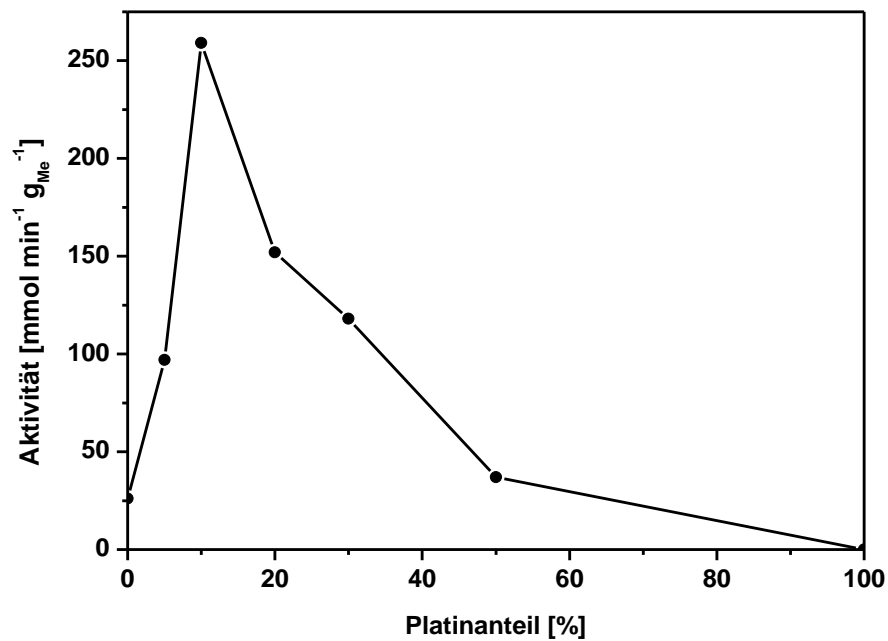
Nach der Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert, gewaschen, aufgeschlossen und per ICP vermessen. Nur der IW-Katalysator wies nach der Oxidation beider Modellschubstanzen mit jeweils etwa 0,085 % einen deutlich verringerten Edelmetallgehalt auf. Für alle anderen Katalysatoren konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Metallverluste detektiert werden.

Aufgrund der wesentlich höheren Aktivität der Nassimprägnierungskatalysatoren und ihrer guten Stabilität gegenüber dem Reaktionsmedium wurden alle folgenden Untersuchungen an 0,1 %ig beladenen Nassimprägnierungskatalysatoren auf CeO<sub>2</sub> durchgeführt.

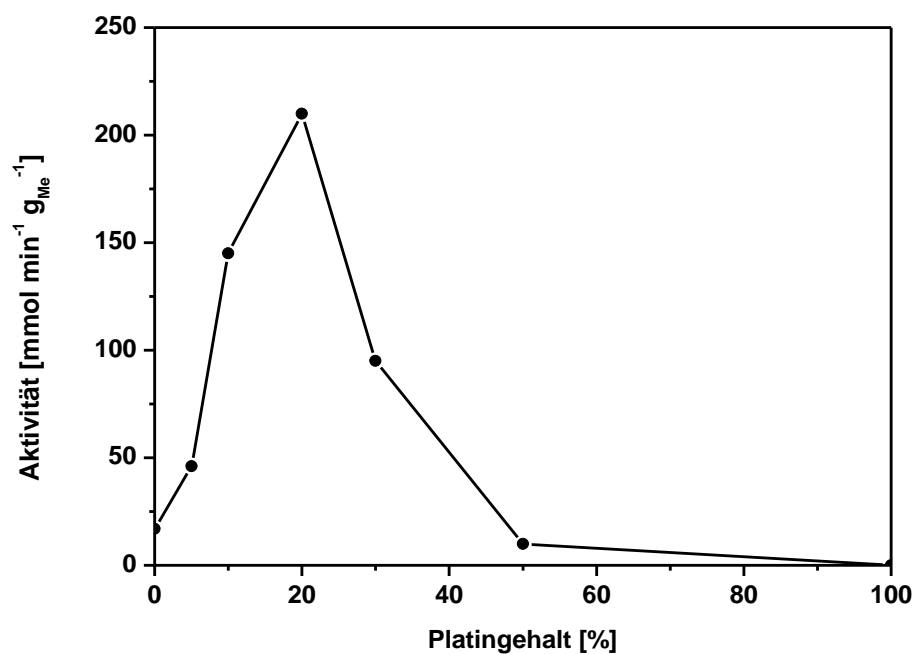
### 5.2.5 Metallverhältnis

Wie bereits erläutert, hängt das Reaktionsverhalten eines Trägerkatalysators nicht nur von der gewählten Metall-Träger-Kombination ab, sondern auch von der Gesamtmetallbeladung und der Wahl der Präparationsmethode. Bei Bimetallkatalysatoren kommen noch Wechselwirkungen der Metalle untereinander und das Mengenverhältnis der Metalle zueinander hinzu.

Als Zweitmetall wurde hier - basierend auf Vorversuchsergebnissen [42] - Platin gewählt. Die bisherigen Untersuchungen in dieser Arbeit zur Trägerwahl, Metallbeladung und Präparationsmethode wurden ausschließlich an Katalysatoren mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10 durchgeführt. Im Folgenden sollte der Einfluss des Metallverhältnisses auf das Verhalten des Katalysators in der Oxidation der Modellschubstanzen Genapol® LA 070 und PEG M 1000 genauer untersucht werden. Dazu wurden 0,1 %ige Au-Pt-Imp/CeO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit Au:Pt-Verhältnissen von 100:0 bis 0:100 hergestellt und unter Standardreaktionsbedingungen in der Oxidation beider Modellschubstanzen eingesetzt. Die resultierenden Aktivitäten sind in Abb. 25 und Abb. 26 in Abhängigkeit vom prozentualen Platinanteil dargestellt. Sowohl für Genapol® LA 070 als auch für PEG M 1000 liegt das Aktivitätsmaximum bei Platinanteilen zwischen 10 und 20 %. Ein reiner Au-Katalysator zeigt in beiden Fällen eine gewisse Restaktivität von etwa 25 mmol min<sup>-1</sup> g<sub>Me</sub><sup>-1</sup>, während der reine Pt-Katalysator keinerlei Aktivität aufweist. Alle Katalysatoren besaßen in der Oxidation beider Modellschubstanzen eine Selektivität von > 99 %.



**Abb. 25:** Abhängigkeit der Aktivität einer 5 %igen Genapol® LA 070 Oxidation bei Standardbedingungen vom Platinanteil (Metallkonzentration: 0,025 g<sub>Me</sub> L<sup>-1</sup>).



**Abb. 26:** Abhängigkeit der Aktivität einer 5 %igen PEG M 1000 Oxidation bei Standardbedingungen vom Platinanteil (Metallkonzentration: 0,025 g<sub>Me</sub> L<sup>-1</sup>).

Eine ähnliche Aktivitätsabhängigkeit vom Gold-Zweitmetall-Verhältnis stellten Dimitratos et al. für die aerobe Oxidation von D-Sorbitol in wässriger Phase fest. Auch dort konnte ein Aktivitätsmaximum für ein bestimmtes Au:Pt-Verhältnis beobachtet werden, während der reine Au- bzw. Pt-Katalysator nur eine vergleichsweise geringe Aktivität aufwies [85]. In der Oxidation von Glycerin und n-Octanol zeigen Au-Pt-Bimetall-Katalysatoren ebenfalls eine deutlich verbesserte Aktivität im Vergleich zu den monometallischen Au- bzw. Pt-Katalysatoren [112]. Die Legierungsbildung von Gold und Platin bzw. Palladium sorgt dabei für eine Änderung der elektronischen Struktur der Metallpartikel. Dies führt zu einer besseren Absorption von Sauerstoff [61], der dann auf der Katalysatoroberfläche (ggf. in aktivierter Form) für die Reaktion zur Verfügung steht. Da Gold selbst keine ausgeprägte Affinität zu Sauerstoff besitzt [113], kann eine Beimischung von Palladium oder Platin eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Beide Metalle absorbieren Sauerstoff sehr gut und könnten so für eine verstärkte Chemisorption von  $O_2$  aus der umgebenden Phase auf die Katalysatoroberfläche sorgen. Die hohe Sauerstoff-Affinität von Pd und Pt birgt jedoch auch die Gefahr einer Katalysatordesaktivierung durch Überoxidation [16, 90]. Dabei wird  $O_2$  so fest auf der Oberfläche gebunden, dass diese Bindung der chemischen Reaktion gegenüber energetisch bevorzugt wird. Dies hat eine Verringerung der Aktivität des Katalysators zur Folge. Gold dagegen ist im Allgemeinen unempfindlicher gegenüber Überoxidation [12]. Wird der Palladium- oder Platinanteil des Bimetallkatalysators zu groß, besteht wiederum die Gefahr einer Vergiftung infolge zu starker Chemisorption von Sauerstoff. Dies ist wahrscheinlich der Grund für die beobachtete verminderte spezifische Aktivität bei höheren Platinanteilen.

Ziel der in diesem Kapitel durchgeführten Versuche war die Entwicklung eines hochaktiven und –selektiven, stabilen Gold-basierten Trägerkatalysators für die aerobe Flüssigphasenoxidation von Alkylethoxylaten. Dies ist in Form eines 0,1 %ig beladenen Au-Pt-Nassimprägnierungskatalysators auf  $CeO_2$  (ChemPur) mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10 gelungen. Der Katalysator wies für beide Modellsubstanzen Genapol® LA 070 und PEG M 1000 eine hervorragende Selektivität von  $> 99\%$  und sehr gute Aktivitäten von ca.  $200\text{ mmol min}^{-1}\text{ g}_{Me}^{-1}$  auf. Durch die Wahl von  $CeO_2$  als Trägermaterial ist es gelungen, ein Leaching der katalytisch aktiven Metalle während der Reaktion im Gegensatz zu den bereits bekannten  $TiO_2$ -geträgerten Katalysatoren [38, 42] vollständig zu unterbinden.

### 5.3 Katalysatorstabilität

Vor dem Hintergrund einer industriellen Anwendung sind nicht nur die Aktivität und die Selektivität eines Katalysators von entscheidender Bedeutung. Die Güte eines Katalysators zeichnet sich darüber hinaus durch eine ausreichend hohe Langzeitstabilität aus.

#### 5.3.1 Langzeitstabilität in Repeated Batches

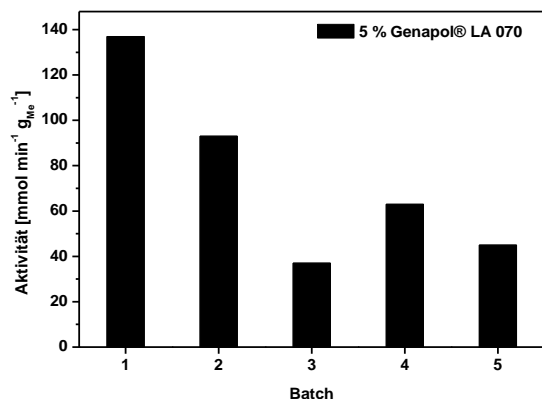
Jüngste Untersuchungen zeigten, dass Titandioxid-geträgerte Au-Katalysatoren in der Flüssigphasen-Oxidation von Laurylethoxylaten infolge von intermediärem Au-Leaching desaktivierten. Die umsatzabhängige Ablösung von Gold führte zu einem extremen Wachstum der Goldpartikel auf dem Katalysator, was einen gravierenden Aktivitätsverlust zur Folge hatte, nicht aber die exzellente Selektivität des Katalysators beeinträchtigte [38].

Der in dieser Arbeit entwickelte Standardkatalysator wies in einem Batch-Versuch kein Leaching der Edelmetalle auf. Neben dem Ablösen der katalytisch aktiven Komponente können jedoch noch zahlreiche andere Desaktivierungsmechanismen zum Tragen kommen (s. Kapitel 3.3.2). Nicht selten treten mehrere Phänomene in Kombination auf. Daher wurde der Standardkatalysator in Repeated Batches auf seine Langzeitstabilität in der Oxidation beider Modellsubstanzen hin untersucht.

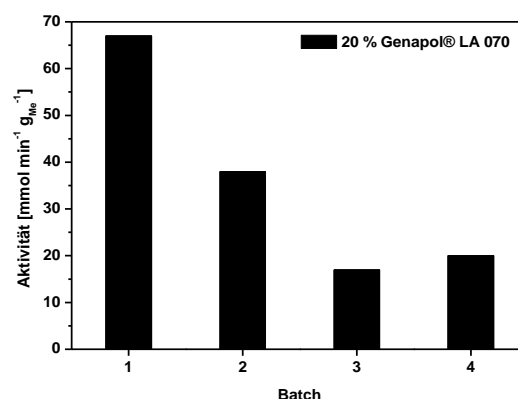
Es wurden je 50 g des Standardkatalysators mit 5 bzw. 20 % der Modellsubstanzen unter Standardreaktionsbedingungen im Stahlreaktor mit Titration eingesetzt. Nach Abschluss der Reaktion, wenn keine weitere Natronlauge mehr zutitriert wurde, wurde der Katalysator durch Sedimentieren und anschließendes Dekantieren von der Reaktionslösung abgetrennt und in einem neuen Batch eingesetzt. In Abb. 27 ist der Aktivitätsverlauf der Langzeitstabilitätsuntersuchung mit 5 % Genapol® LA 070 dargestellt. Der Katalysator verlor bereits von Batch 1 zu 2 ca. ein Drittel seiner Aktivität. Nach fünf Repeated Batches betrug die Aktivität nur noch etwa 30 % des ursprünglichen Wertes. Die Selektivität blieb davon jedoch unbeeinflusst bei >99 %.

Für die Oxidation einer 20 %igen Genapol® LA 070 Lösung ergab sich im Wesentlichen dasselbe Bild (Abb. 28). Auch hier sank die Aktivität ohne Selektivitätsverlust innerhalb von vier Repeated Batches um 70 %. Das Maß der Desaktivierung scheint beim Laurylethoxylat im untersuchten Konzentrationsbereich nicht von der Eduktkonzentration abzuhängen.



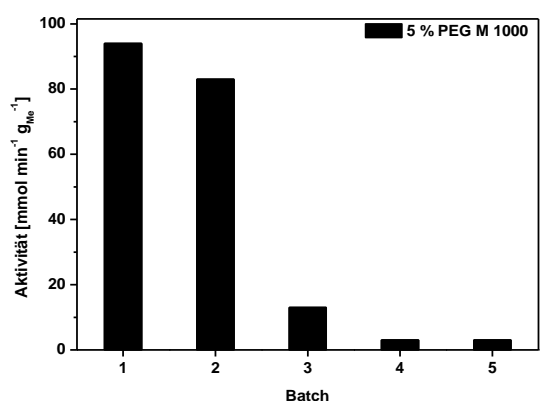


**Abb. 27:** Repeated Batches mit Titration bis Vollumsatz mit 5 % Genapol® LA 070 unter Standardbedingungen mit dem Standardkatalysator.

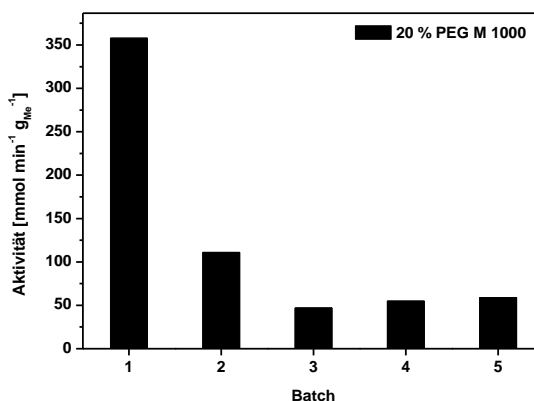


**Abb. 28:** Repeated Batches mit Titration bis Vollumsatz mit 20 % Genapol® LA 070 unter Standardbedingungen mit dem Standardkatalysator.

Im Fall des Methylethoxylats war die Desaktivierung bei einer Eduktkonzentration von 5 % deutlich stärker als beim Laurylethoxylat. Hier betrug der Aktivitätsverlust innerhalb von fünf Repeated Batches 97 % (s. Abb. 29). Es ist jedoch auffällig, dass Batch 1 und 2 mit nahezu identischer Aktivität abliefen, während der dritte Batch nur noch 14 % der Anfangsaktivität besaß. Ein Grund für dieses Verhalten könnte darin liegen, dass Batch 2 am selben Tag unmittelbar nach dem ersten Batch durchgeführt wurde, während der Katalysator zwischen Batch 2 und 3 über Nacht bei 80 °C in Eduktlösung aufbewahrt wurde. Dies ist jedoch auch für die Langzeitstabilitätsuntersuchung mit 20 % PEG M 1000 der Fall (Abb. 30). Hier fiel die Aktivität dessen ungeachtet bereits während der ersten beiden Batches um 70 %. Nach fünf Repeated Batches betrug die Aktivität nur noch 16 % des ursprünglichen Wertes.



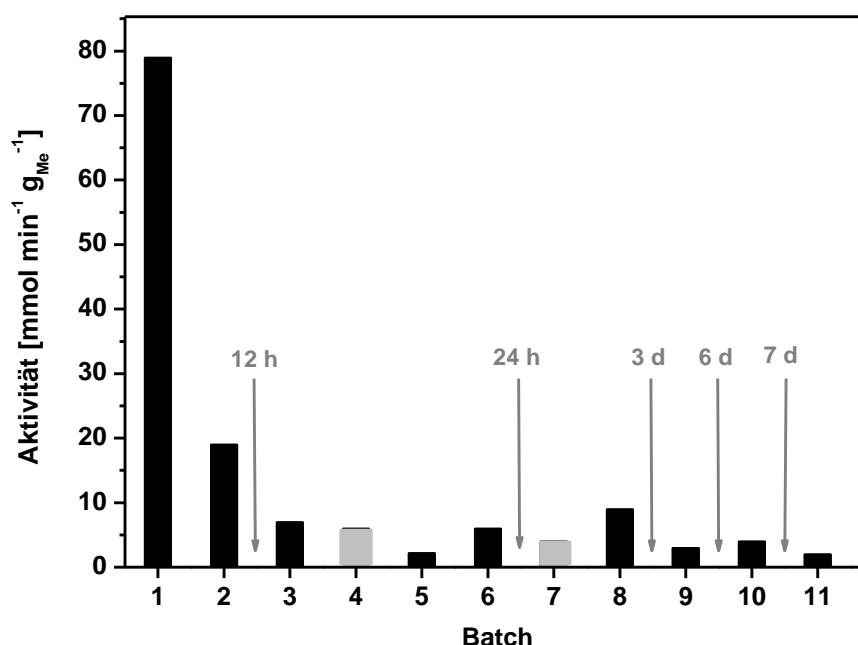
**Abb. 29:** Repeated Batches mit Titration bis Vollumsatz mit 5 % PEG M 1000 unter Standardbedingungen mit dem Standardkatalysator.



**Abb. 30:** Repeated Batches mit Titration bis Vollumsatz mit 20 % PEG M 1000 unter Standardbedingungen mit dem Standardkatalysator.

Auch bei der Modellschubstanz PEG M 1000 hatte der Aktivitätsverlust keinen Einfluss auf die Selektivität.

Um den bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung mit 5 % PEG M 1000 beobachteten scheinbaren Einfluss der Aufbewahrung des Katalysators in Eduktlösung auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden eine weitere Reihe Repeated Batches durchgeführt, bei denen der Katalysator zwischen den Einsätzen unterschiedlich lange in Eduktlösung gelagert wurde. Die Katalysatormenge betrug wiederum 50 g und als Edukt wurden 5 % PEG M 1000 gewählt. Der Aktivitätsverlauf ist zusammen mit den Aufbewahrungszeiten in Abb. 31 dargestellt. Die Aktivität nahm auch hier während der ersten Batches stark ab, im weiteren Verlauf ist jedoch kein klarer Zusammenhang zwischen der Desaktivierungsgeschwindigkeit und der Lagerungsdauer zu erkennen.

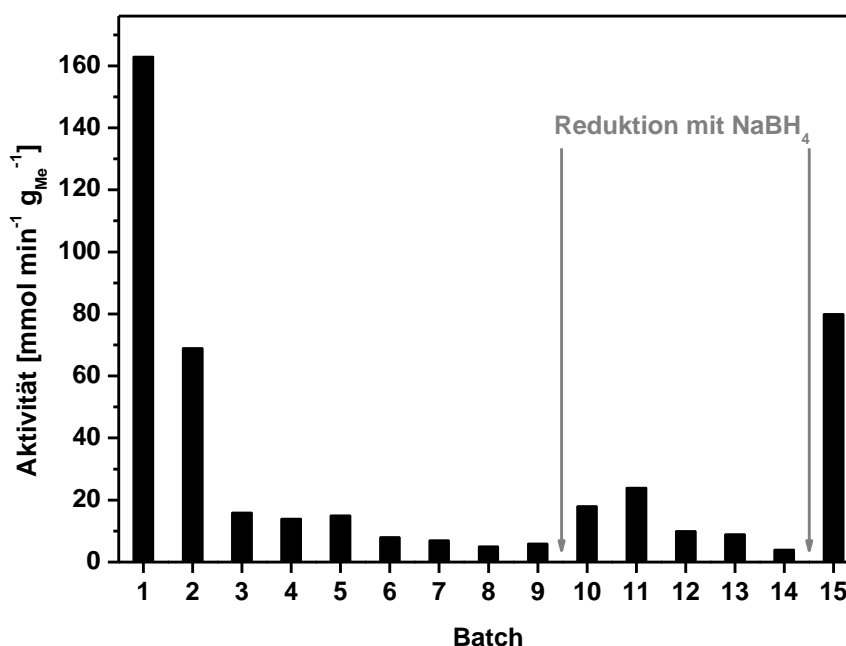


**Abb. 31:** Desaktivierungsverhalten des Standardkatalysators in der Oxidation von 5 % PEG M 1000 unter Standardbedingungen in Abhängigkeit von seiner Lagerungsdauer in Eduktlösung - in dunkelgrau: Lagerungsdauer; - in hellgrau: Reaktion fand über Nacht statt.

Es fiel auf, dass der Katalysator nach mehreren Repeated Batches eine leichte Farbänderung von lila zu grau hin zeigte. Die gebrauchten Katalysatoren wiesen allerdings keinen Metallverlust auf, der diese Farbänderung erklärt hätte.

Daher wurde ein nach 9 Einsätzen mit 5 % PEG M 1000 völlig desaktivierter, gräulich verfärbter Katalysator (Aktivitätsrückgang von  $163 \text{ mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Me}}^{-1}$  auf  $6 \text{ mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Me}}^{-1}$ ) abdekantiert, gewaschen und in wässriger Suspension mit  $\text{NaBH}_4$  behandelt (s. Abb. 32). Dadurch wurde das ursprüngliche Lila des Katalysators

wieder hergestellt. Der auf die reduktive Behandlung folgende 10. Batch lief mit einer merklich gesteigerten Aktivität von  $18 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$  ab, die nach wenigen Einsätzen jedoch wieder auf  $4 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$  abfiel. Durch erneute Reduktion mit einer etwas größeren Menge  $\text{NaBH}_4$  konnte der Katalysator abermals reaktiviert werden (Batch 15:  $80 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$ ). Die Selektivität veränderte sich durch die reduktive Behandlung nicht.



**Abb. 32:** Partielle Reaktivierung des in Repeated Batches mit 5 % PEG M 1000 desaktivierten Standardkatalysators durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ .

Die Erkenntnis, dass sich der desaktivierte Standardkatalysator durch eine reduktive Behandlung reaktivieren lässt, deutet ggf. auf eine Oxidation des Katalysators während der Reaktion hin. Dieses Phänomen ist für Pt-Katalysatoren hinlänglich bekannt. Wie bereits in Kapitel 5.2.5 angesprochen, besitzt Platin eine hohe Affinität zu Sauerstoff. So sind Pt-Katalysatoren in Oxidationsreaktionen kurzzeitig hochaktiv, desaktivieren dann aber schnell aufgrund von Überoxidation und müssen durch eine reduktive Behandlung reaktiviert werden. Dieses Verhalten tritt nicht nur in Gasphasenreaktionen zutage, sondern ist unter anderem auch in der Flüssigphasenoxidation von Fettalkoholethoxylaten an Pt-Katalysatoren in wässriger Phase ein Problem [36]. Gold hingegen gilt als unempfindlich gegenüber Sauerstoff [12]. In der aeroben Flüssigphasenoxidation von Glucose zu Gluconsäure zeigen beispielsweise Goldkatalysatoren auf Aluminiumoxid unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen eine ausgezeichnete Langzeitstabilität [114]. Die Beifügung von Gold kann in einigen Fällen dafür sorgen, dass Platin-Katalysatoren

unempfindlicher gegenüber Sauerstoff werden [115, 116]. Obwohl der Gesamt-Platinanteil des Standardkatalysators mit 0,01 % gegenüber dem Goldanteil sehr gering ist, könnte die Vergiftung des Platins durch Sauerstoff durchaus ein Grund für die beobachtete Desaktivierung sein. Im Folgenden sollte daher der Katalysator durch geeignete Methoden noch genauer charakterisiert werden.

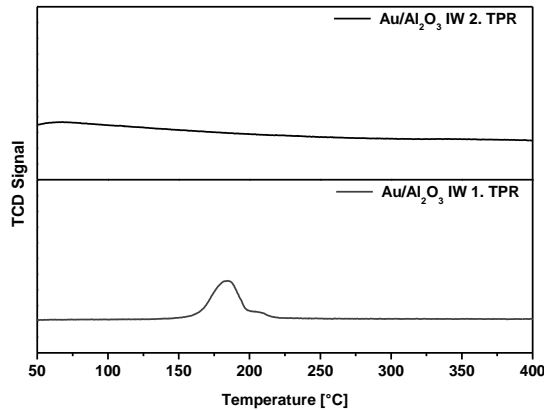
### 5.3.2 Charakterisierung

Die Katalysatoren sollten sowohl direkt nach ihrer Herstellung als auch im Abschluss an ihren Einsatz in der Flüssigphasenoxidation der Alkylethoxylate charakterisiert werden. Als Charakterisierungsmethoden kamen neben hochauflösender TEM vor allem temperatur-programmierte Verfahren und Puls-CO-Chemisorption zum Einsatz. Die grundlegende Methodenentwicklung wurde an Incipient Wetness Katalysatoren durchgeführt, da bei dieser Präparationsmethode gewährleistet ist, dass die Edelmetalle quantitativ und genau im gewünschten Verhältnis auf dem Träger abgeschieden werden. Die entwickelten Charakterisierungsmethoden wurden dann auf die Ceroxid-geträgerten Nassimprägnierungskatalysatoren übertragen und gegebenenfalls angepasst.

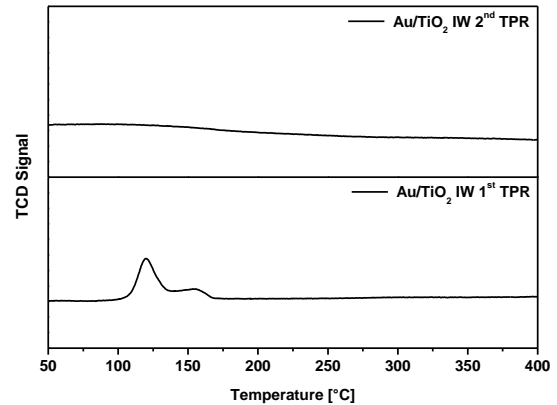
Zur besseren Vergleichbarkeit wurden nicht nur IW-Katalysatoren auf Ceroxid untersucht, sondern auch auf Aluminiumoxid und Titandioxid (s. Abb. 33 - Abb. 34). Die Peaks des 1. TPRs können üblicherweise auf die Reduktion des Goldsäure-Precursors zu  $\text{Au}^0$  zurückgeführt werden. Von Baatz et al. wird beschrieben, dass die Temperatur, bei der die Reduktion von  $\text{Au}^{3+}$  stattfindet, vom Redoxpotential des Goldkomplexes abhängt [114]. Da die Goldsäure während der Katalysatorpräparation in Wasser gelöst wurde, hat wahrscheinlich eine partielle Hydrolyse des Chloro-Gold-Komplexes stattgefunden, während der Chloro-Liganden gegen  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden ausgetauscht wurden [114]. Von Baatz et al. wurden Aluminiumoxid-geträgerte Goldkatalysatoren bei verschiedenen pH-Werten über eine IW-Methode hergestellt und in einer TPR-Studie untersucht. Es stellte sich heraus, dass Position und Form des Reduktionspeaks sowohl vom pH als auch von der Chloridionenkonzentration der Imprägnierlösung abhingen [114]. Laut Nechaev et al. bestimmen diese Einflussgrößen, welche Goldkomplexe ( $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ ,  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ ,  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ ,  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ ) in Lösung vorliegen [117].

Das 1. TPR des  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  IW-Katalysators zeigte einen Peak, der zu höheren Temperaturen hin eine Schulter aufwies. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Baatz et al. überein [114], und deutet auf die Anwesenheit von mindestens zwei verschiedenen Goldkomplexen hin. Auch der leicht strukturierte Reduktionspeak des Titandioxid-geträgerten Au-IW-Katalysators konnte auf unterschiedliche Goldkomplexe zurückgeführt werden. Das 1. TPR des  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  IW-Katalysators wies dagegen zwei Grundlinien-getrennte Peaks auf, wobei der Niedrigtemperaturpeak

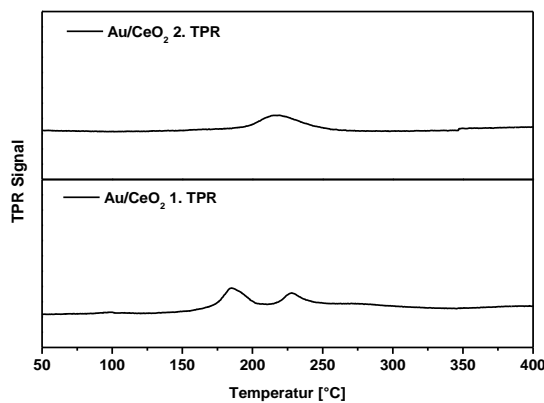
leicht asymmetrisch war. Wie bei den Aluminiumoxid- bzw. Titandioxid-geträgerten Katalysatoren kann diese Asymmetrie vermutlich unterschiedlichen Goldkomplexen zugeschrieben werden. Die deutliche Zweiteilung des Reduktionssignals des Ceroxid-geträgerten Katalysators kann so jedoch nicht erklärt werden.



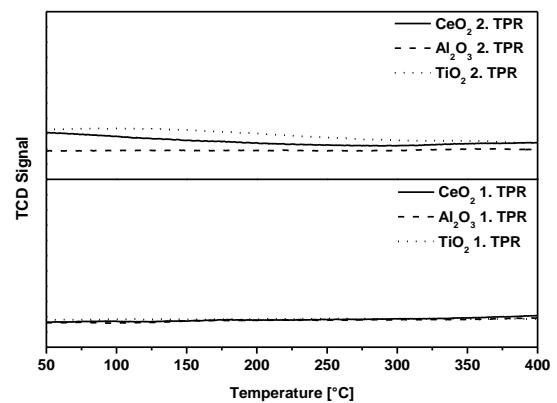
**Abb. 33:** TPR-Daten von 1% Au-IW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1. TPR: Reduktion des Precursors; 2. TPR: nach Oxidation durch TPO.



**Abb. 34:** TPR-Daten von 1% Au-IW/ $\text{CeO}_2$ ; 1. TPR: Reduktion des Precursors; 2. TPR: nach Oxidation durch TPO.



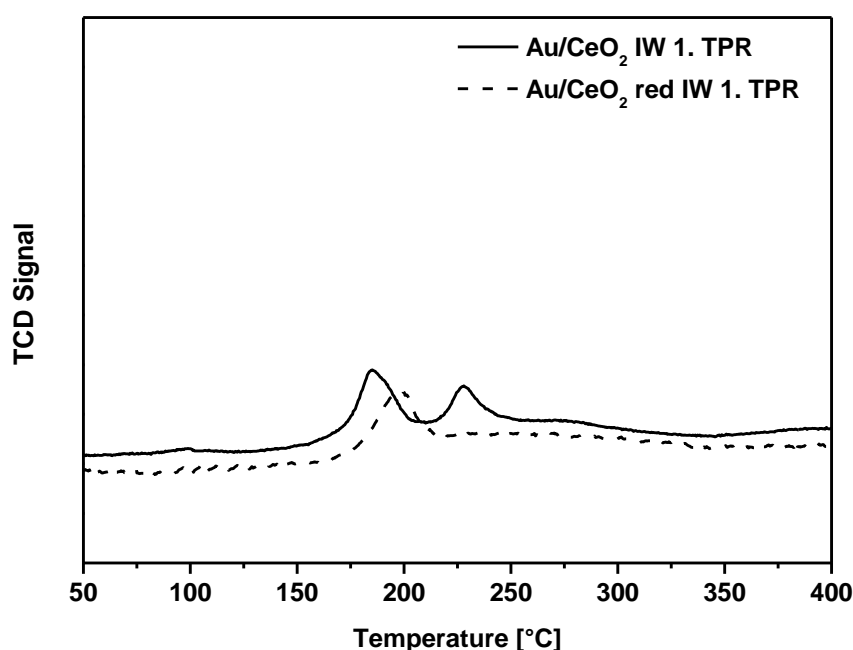
**Abb. 35:** TPR-Daten von 1% Au-IW/ $\text{TiO}_2$ ; 1. TPR: Reduktion des Precursors; 2. TPR: nach Oxidation durch TPO.



**Abb. 36:** TPR-Daten der reinen Träger; 1. TPR: 1. Reduktion; 2. TPR: nach Oxidation durch TPO.

Es ist hinlänglich bekannt, dass Ceroxid bei erhöhten Temperaturen in reduzierender Umgebung eine Vielzahl von nicht-stöchiometrischen sauerstoffarmen Oxiden formt [118]. Im TPR zeigt reines Ceroxid zwei Reduktionspeaks bei deutlich unterschiedlichen Temperaturen - einen Niedrigtemperaturpeak bei ungefähr 500 °C und einen Hochtemperaturpeak bei  $T > 800$  °C. Ersterer wird sehr wahrscheinlich durch die Reduktion von Sauerstoffspezies auf der Oberfläche des Ceroxids verursacht, während der Hochtemperaturpeak auf die Reduktion der Bulk-Phase zu niedrigeren Ceroxiden zurückgeführt wird [118-120]. Die Lage des Hochtemperaturpeaks wird Bernal et al. zufolge durch die Dotierung mit denen von ihnen

untersuchten Metallen (Rh, Ir, Ru, Pt, Pd) nicht verändert. Im Unterschied dazu hat die Menge und Art des Dotierungsmetalls einen deutlichen Einfluss auf die Position, die Struktur und die Fläche des Niedrigtemperaturpeaks von Ceroxid [120]. Andreeva et al. berichten, dass auch Au die Oberflächen-Reduktion von Ceroxid zu katalysieren scheint [121]. Es wurde daher angenommen, dass der erste Reduktionspeak im 1. TPR von Au/CeO<sub>2</sub> durch die Reduktion des Au-Precursors verursacht wurde, während der zweite Peak bei 230 °C der Reduktion von Oberflächen-Oxidspezies des Ceroxids zugeschrieben werden kann. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurde ein 1 %iger Au-IW-Katalysator auf vorreduziertem Ceroxid (2h, 300 °C, 5 % H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) hergestellt und im TPR untersucht (Abb. 37).



**Abb. 37:** Vergleich der 1. TPR-Profile des normalen Au/CeO<sub>2</sub> IW Katalysators und des Au/CeO<sub>2</sub> red IW Katalysators auf vorreduziertem CeO<sub>2</sub>.

Der Katalysator auf vorreduziertem Ceroxid zeigte nur einen Reduktionspeak, der in seiner Lage und Fläche mit dem Niedrigtemperaturpeak des normalen Au/CeO<sub>2</sub> IW Katalysators entspricht. Aufgrund der gelben Farbe von sowohl CeO<sub>2</sub> als auch HAuCl<sub>4</sub> waren beide Katalysatoren vor dem ersten TPR hellgelb. Durch die reduktive Behandlung veränderte sich die Farbe der Katalysatoren zu einem dunklen Violett, das typisch für nanoskaliges Au<sup>0</sup> ist. Eine vergleichbare Farbänderung wurde auch von Zanella et al. für titandioxid-geträgertes Gold beobachtet. Durch die Reduktion des Golds änderte der Katalysator während der Calcinierung bei 150 °C seine Farbe von gelblichem Weiß zu Purpur [110]. Es kann also sehr wahrscheinlich davon

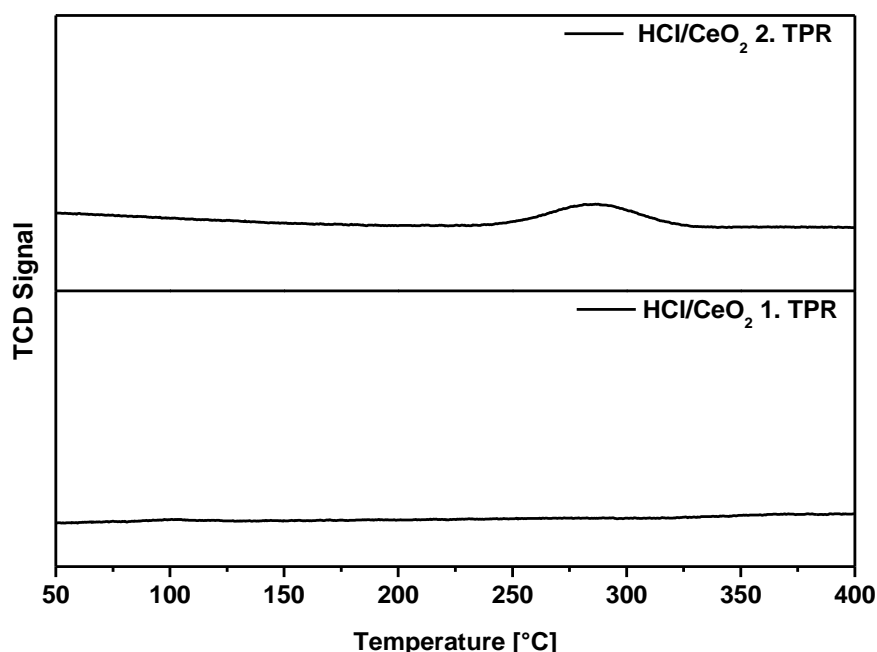
ausgegangen werden, dass sowohl beim Au/CeO<sub>2</sub> IW- als auch beim Au/CeO<sub>2</sub> red IW-Katalysator der erste Reduktionspeak bei ca. 190 °C durch die Reduktion von Au<sup>3+</sup> zu Au<sup>0</sup> verursacht wird. Anders als Au/CeO<sub>2</sub> IW wies Au/CeO<sub>2</sub> red IW keinen zweiten Reduktionspeak im 1. TPR auf. Dies unterstützt die Vermutung, dass der Peak bei 230 °C durch die Oberflächen-Reduktion von Ceroxid entsteht, und passt zu den Ergebnissen von Bernal und Andreeva [120, 121].

Im zweiten TPR des TPR-TPO-TPR-Zyklus trat eine weitere Besonderheit des Au/CeO<sub>2</sub>-Katalysators hervor: Nur der Ceroxid-geträgerte Katalysator zeigte dort einen Reduktionspeak (Abb. 34). Darüber hinaus besaß dieser Peak genau dieselbe Fläche wie die beiden Peaks des 1. TPR zusammen (s. Tab. 26 im Anhang). Weder Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IW noch Au/TiO<sub>2</sub> IW zeigten dieses Verhalten (Abb. 33 und Abb. 35). Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Andreeva et al. beobachtet, wenn ein Ceroxid-geträgerter reduzierter Au-Katalysator zeitweise bei verschiedenen Temperaturen der Luft ausgesetzt wurde. Sie erklären dieses Phänomen mit einer durch Edelmetalle verstärkten Redox-Kapazität und einer damit verbundenen erhöhten Oxygen Storage Capacity (OSC) der Ceroxid-Trägers [121]. Auch Flytzani-Stephanopoulos et al. führten TPR-Untersuchungen an Ceroxid-geträgerten Au-Katalysatoren durch. Die Katalysatoren wurden vor dem TPR durch Calcinieren aktiviert und zeigten eine beladungs- und präparationsmethodenabhängige Verschiebung des Niedrigtemperaturpeaks von reinem Ceroxid hin zu Temperaturen um 100 °C [122].

Um sicherzugehen, dass der Peak im 2. TPR tatsächlich durch die Anwesenheit von Au hervorgerufen wird, wurden auch die reinen Träger (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und CeO<sub>2</sub>) einem TPR-TPO-TPR-Zyklus ausgesetzt. Die resultierenden TPR-Profile zeigen keinerlei H<sub>2</sub>-Verbrauch (Abb. 36).

Das für Au/CeO<sub>2</sub> IW beobachtete Verhalten ist also keine Besonderheit von Ceroxid, sondern scheint durch die Anwesenheit von Au verursacht zu werden. Der Katalysator bestand jedoch nicht nur aus den Komponenten Gold und Ceroxid. Da zur Herstellung Tetrachlorogoldsäure verwendet wurde, enthielt der Katalysator auch Chlorid. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde daher Ceroxid mit einer wässrigen HCl-Lösung imprägniert, die dieselbe Cl<sup>-</sup>-Konzentration besaß wie die Imprägnierungslösung mit HAuCl<sub>4</sub>. Das 1. TPR des anschließenden TPR-TPO-TPR-Zyklus zeigte wie erwartet keinerlei H<sub>2</sub>-Verbrauch. Im 2. TPR trat jedoch überraschenderweise ein Peak mit einer ähnlich großen Fläche auf wie beim Au/CeO<sub>2</sub> IW-Katalysator – allerdings um etwa 50 °C zu höheren Temperaturen verschoben (Abb. 38). Auch Chlorid scheint also das Redox-Verhalten von Ceroxid zu verändern. Bernal et al. beschreiben einen erhöhten H<sub>2</sub>-Verbrauch bei TPR-Analysen von Katalysatoren, die über chloridhaltige Precursor hergestellt wurden. Dies ging einher mit der Bildung von Ce<sup>3+</sup> unter gleichzeitigem Einbau von Cl<sup>-</sup> an

Sauerstofffehlstellen im Ceroxidgitter [120]. Diese Eigenheit von  $\text{Cl}^-$  führt gleichermaßen zu einer Verschiebung des Niedrigtemperaturpeaks von reinem Ceroxid zu niedrigeren Temperaturen. Es wäre daher falsch, den Reduktionspeak im 2. TPR von  $\text{Au/CeO}_2$  IW allein auf Au zurückzuführen.

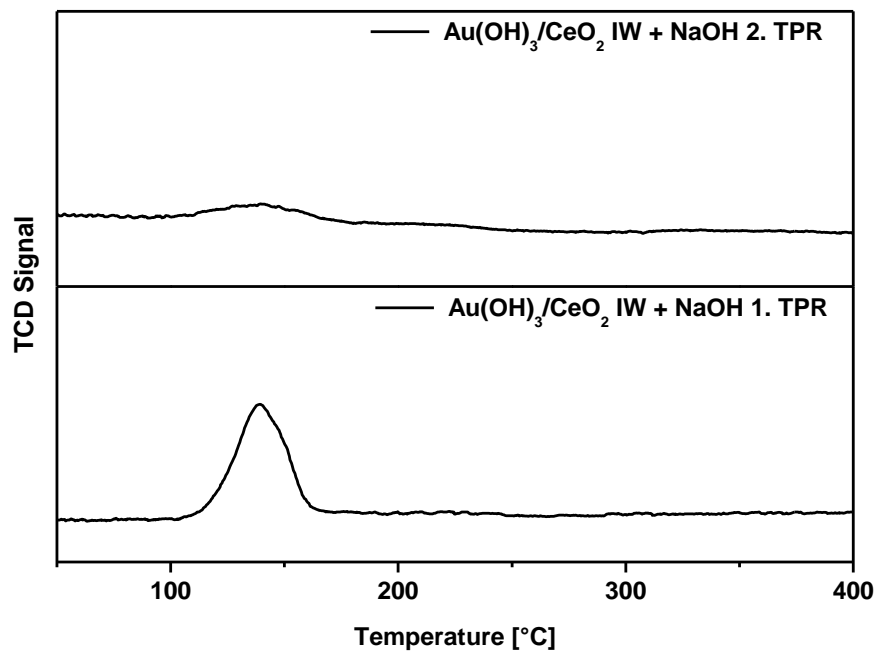


**Abb. 38:** TPR-Daten des mit HCl imprägnierten Ceroxid-Trägers ; 1. TPR: 1. Reduktion; 2. TPR: nach Oxidation durch TPO.

Um den Einfluss von Chlorid-Ionen auf die OSC von Ceroxid genauer zu untersuchen, wurde ein Chlorid-freier Au-Katalysator ( $\text{Au(OH)}_3/\text{CeO}_2$  IW + NaOH) mit einer Au-Beladung von 1 % hergestellt und im TPR-TPO-TPR-Zyklus untersucht (Abb. 39).

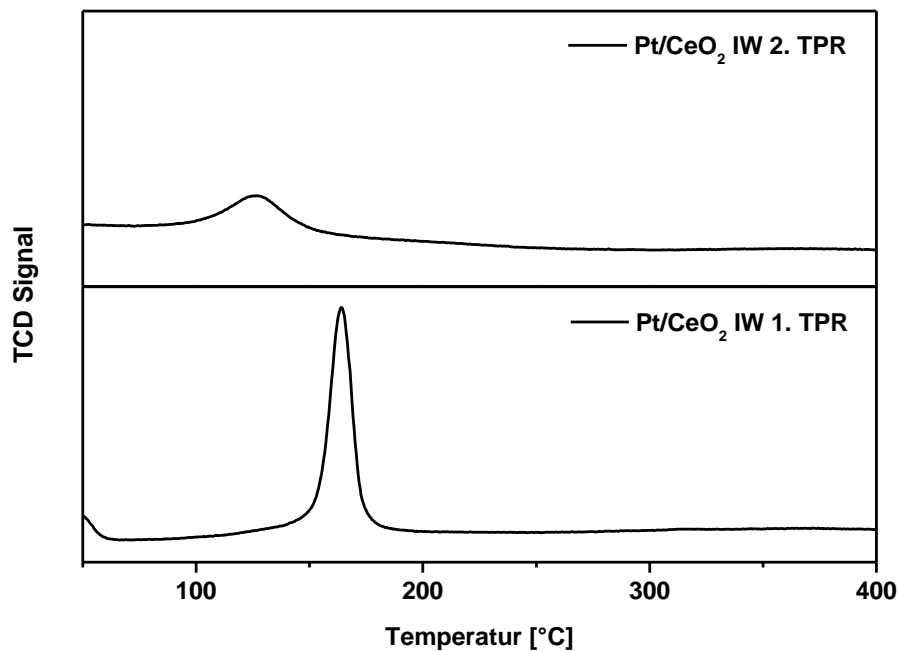
Genau wie beim  $\text{Au/CeO}_2$  IW Katalysator wies auch hier das Profil des zweiten TPR einen Reduktionspeak auf. Dieser war allerdings um 50 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Beim direkten Vergleich der Peakflächen des 1. und 2. TPRs des Zyklus wird deutlich, dass im zweiten TPR nur etwa ein Fünftel soviel  $\text{H}_2$  verbraucht wurde wie im 1. TPR. Im Fall des chloridhaltigen  $\text{Au/CeO}_2$  IW Katalysators waren beide Peakflächen identisch. Gold allein erhöht das Redox-Vermögen von Ceroxid also nur in geringem Maße, während Chlorid einen wesentlich größeren Effekt zu haben scheint.





**Abb. 39:** TPR-Daten von 1% Au(OH)<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> IW + NaOH; 1. TPR: Reduktion des Precursors; 2. TPR: nach Oxidation durch TPO.

Wurde ein 1 %iger Pt/CeO<sub>2</sub> IW Katalysator einem TPR-TPO-TPR-Zyklus unterworfen, so ergaben sich die in Abb. 40 dargestellten Reduktionsprofile. Das Profil des ersten TPRs wies im Gegenteil zum 1 %igen Au/CeO<sub>2</sub> IW Katalysator nur einen Reduktionspeak auf. Dieser war jedoch flächenmäßig knapp dreimal so groß wie der des Au-Katalysators. Generell wird zwar für die Reduktion eines Mols Platinsäure etwa ein Drittel mehr H<sub>2</sub> benötigt als für dieselbe Menge Goldsäure, da Pt in der Oxidationsstufe +4 vorliegt, während Au in Goldsäure die Oxidationsstufe + 3 besitzt. Da der detektierte H<sub>2</sub>-Verbrauch jedoch auch dieses stöchiometrisch bedingte Plus überstieg, fand wahrscheinlich nicht nur eine Reduktion des Pt-Precursors (H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) statt, sondern auch eine partielle Reduktion von Oberflächen-Ceroxid. Auch deLeitenburg et al. beobachteten einen übermäßig hohen H<sub>2</sub>-Verbrauch bei der temperatur-programmierten Reduktion von Ceroxid-geträgerten Platin- und Rutheniumkatalysatoren. Sie erklären dies mit einem erhöhten H<sub>2</sub>-Spillover vom Edelmetall zum Träger und der damit verbundenen Oberflächenreduktion des Ceroxids [123]. Bensalem et al. berichten darüber hinaus von einer H<sub>2</sub>-Desorption (Re-Spillover), wenn ein Ceroxid-geträgerten Pd-Katalysator nach der reduktiven Behandlung mit H<sub>2</sub> bei 100 °C evakuiert wird [124].

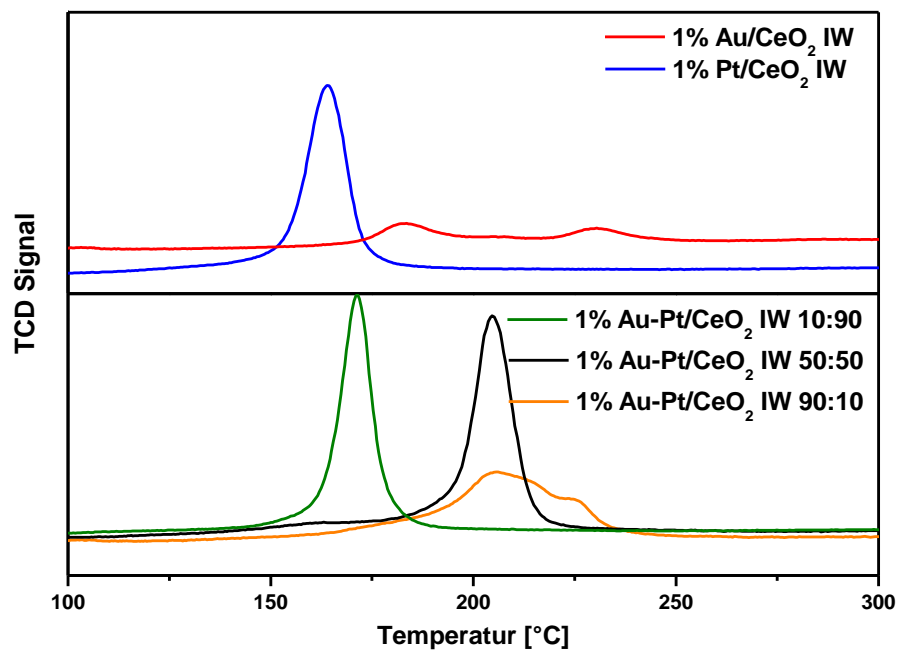


**Abb. 40:** TPR-Daten von 1% Pt/CeO<sub>2</sub> IW; 1. TPR: Reduktion des Precursors; 2. TPR: nach Oxidation durch TPO.

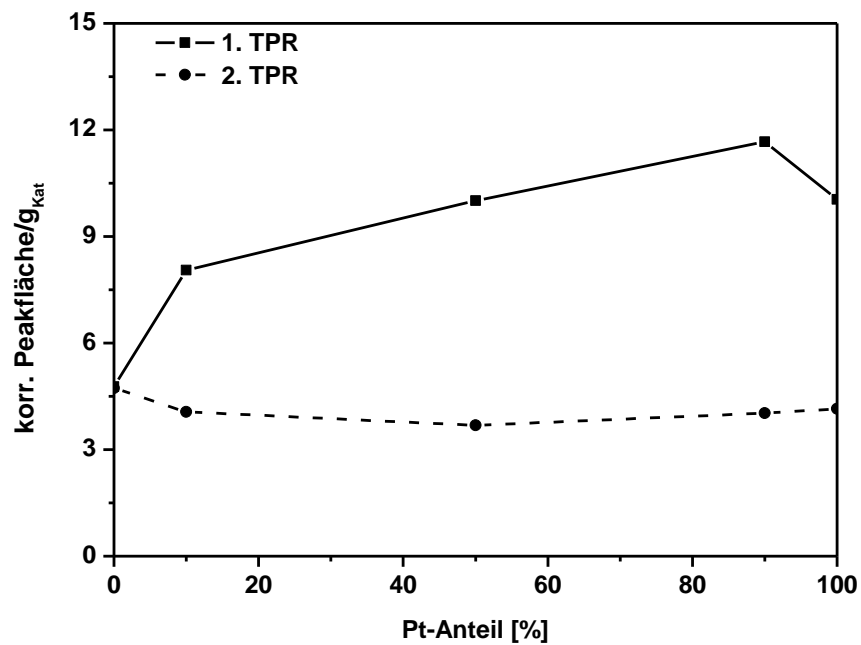
Wurden Au-Pt/CeO<sub>2</sub> IW Katalysatoren mit unterschiedlichen Au:Pt-Verhältnissen (Gesamtmetallgehalt 1 %) hergestellt und in TPR-TPO-TPR-Zyklen untersucht, so ergaben sich die in Abb. 41 dargestellten Reduktionsprofile der 1. TPRs. Je größer der Pt-Anteil des Katalysators war, desto mehr näherte sich das Reduktionssignal dem des reinen Pt-Katalysators an. Nur der reine Au-Katalysator wies zwei Grundlinien-getrennte Peaks auf. Der Katalysator mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10 zeigte noch eine Schulter im Reduktionsprofil. Bei den anderen drei Katalysatoren war keine Unterscheidung zwischen Edelmetallreduktionspeak und Oberflächenreduktion des Ceroxids mehr möglich. Durch die Ähnlichkeit der Reduktionstemperaturen von Au (185 °C) und Pt (165 °C) war es unmöglich, anhand der Reduktionsprofile der Bimetallkatalysatoren eine Aussage darüber zu treffen, ob die Metalle dort nebeneinander oder als Legierung vorlagen.

Werden die um die Redoxäquivalente der Precursor korrigierten Peakflächen in Abhängigkeit vom Pt-Anteil aufgetragen, so ergibt sich Abb. 42. Mit steigendem Pt-Anteil stieg auch der H<sub>2</sub>-Verbrauch im 1. TPR. Platin begünstigt also vermutlich ein H<sub>2</sub>-Spillover in weitaus größerem Maße als Au.

Die Peakfläche des 2. TPRs war jedoch für alle Katalysatoren nahezu identisch. Dies untermauert noch einmal die Vermutung, dass der Reduktionspeak im 2. TPR allein durch den Katalysatorträger verursacht wird und nicht durch die Edelmetalle.

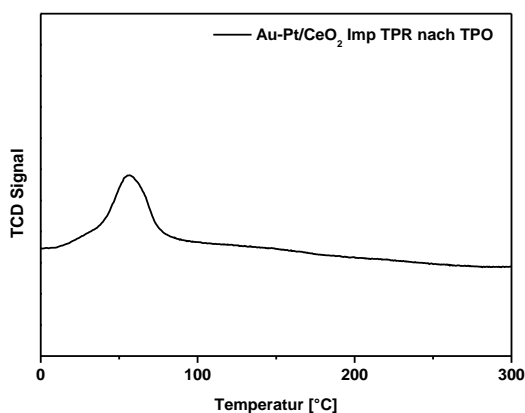


**Abb. 41:** Reduktionsprofile der 1. TPRs von Au-Pt/CeO<sub>2</sub> Katalysatoren mit unterschiedlichen Au:Pt-Verhältnissen.

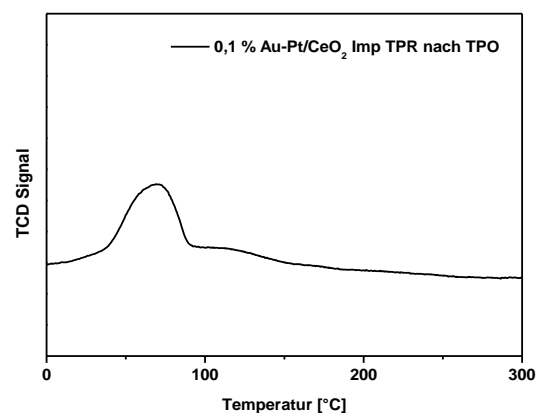


**Abb. 42:** Peakflächen der Reduktionspeaks im 1. und 2. TPR der Au-Pt/CeO<sub>2</sub> IW Katalysatoren in Abhängigkeit des Pt-Anteils.

Im nächsten Schritt wurde ein 1 %iger Bimetallkatalysator mit einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10, der über die Nassimprägnierungsmethode hergestellt wurde, untersucht. Da die Herstellungsmethode an sich bereits einen Reduktionsschritt durch  $\text{NaBH}_4$  beinhaltete, wurde im TPR-TPO-TPR-Zyklus auf den ersten TPR-Schritt verzichtet und der Katalysator Au-Pt/CeO<sub>2</sub> Imp direkt per TPO oxidiert. Das Profil des darauf folgenden TPRs ist in Abb. 43 dargestellt. Auch bei diesem Katalysator trat bei der an die TPO anschließende temperatur-programmierte Reduktion ein Peak auf. Allerdings war dieser im Vergleich zu IW-Katalysatoren zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben (56 °C statt 190 °C). Die Nassimprägnierungsmethode führt somit genau wie die IW-Methode zu Katalysatoren, in denen das Ceroxid eine erhöhte OSC aufweist.



**Abb. 43:** Reduktionsprofil des TPRs nach oxidativer Behandlung des 1 %igen Au-Pt/CeO<sub>2</sub> Imp (90:10) Katalysators.

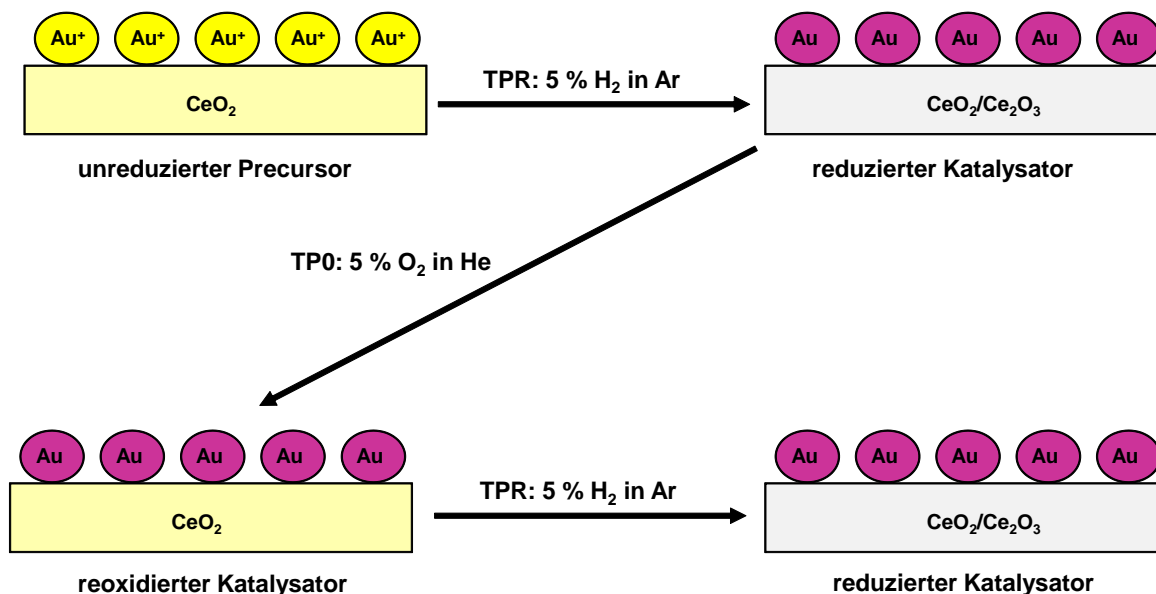


**Abb. 44:** Reduktionsprofil des TPRs nach oxidativer Behandlung des 0,1 %igen Au-Pt/CeO<sub>2</sub> Imp (90:10) Standard-Katalysators.

Um zu klären, ob dieses Phänomen auch bei der sehr niedrigen Metallbeladung des Standardkatalysators (0,1 % Au-Pt/CeO<sub>2</sub> Imp (90:10)) auftritt, wurde in einem letzten Schritt auch dieser Katalysator zunächst einer temperatur-programmierten Oxidation und dann einem TPR-Schritt unterzogen. Das resultierende TPR-Profil ist in Abb. 44 dargestellt. Auch hier war im selben Temperaturbereich (68 °C) ein Peak zu finden. Die niedrigere Metallbeladung (und der entsprechend geringere Chloridgehalt) des Katalysators führte zu einer etwas geringeren Fläche des Reduktionspeaks ( $3,6 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  statt  $6,2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  beim 1 %igen Au-Pt/CeO<sub>2</sub> Imp (90:10) Katalysator), war aber anscheinend immer noch ausreichend, um die Reduktion von Oberflächen-Ceroxid zu katalysieren.

Die TPR-Untersuchungen zeigten, dass das Gold-Ceroxid-System wesentlich komplexer ist als andere Gold-Metalloxyd-Systeme. Gold führt (auch in Kombination mit Platin) dazu, dass die Reduktion von Oberflächen-Ceroxid, die im TPR normalerweise erst bei Temperaturen oberhalb von 500 °C stattfindet, zu wesentlich

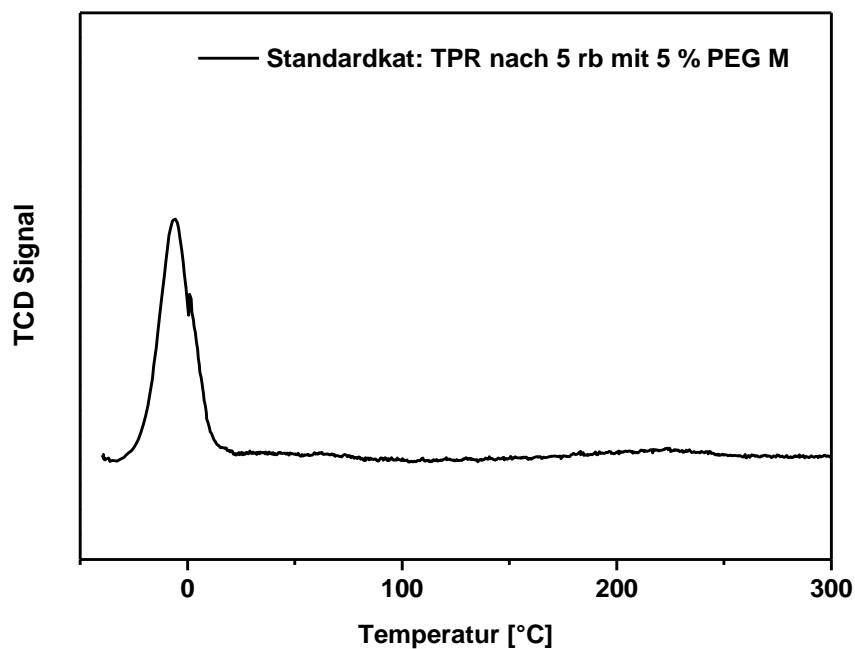
niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Die dabei entstehenden Sauerstofffehlstellen im Ceroxid-Gitter werden im anschließenden TPO durch  $O_2$  wieder aufgefüllt, der aber durch Reduktion mit  $H_2$  genauso leicht wieder entfernt werden kann wie im 1. TPR (s. Abb. 45).



**Abb. 45:** Schematische Darstellung eines TPR-TPO-TPR-Zyklus eines ceroxidgetragenen Goldkatalysators.

Die Dotierung von Ceroxid mit Au (bzw. Au und Pt) führt so im Vergleich zu reinem Ceroxid zu einer verbesserten Redox-Kapazität. Auch Chlorid-Ionen verstärken die Redox-Kapazität - wahrscheinlich indem sie an Sauerstofffehlstellen ins Ceroxid-Gitter eingebaut werden. Während die mit diesem Phänomen einhergehende verstärkte Oxygen Storage Capacity für viele Gasphasen-Reaktionen, wie z.B. die CO-Oxidation oder die Wasser-Gas-Shift-Reaktion, von Vorteil ist, so könnte genau diese erhöhte Sensibilität des Katalysators gegenüber oxidierenden Umgebungen im Fall der Flüssigphasen-Oxidation von Alkylethoxylaten zu einer Desaktivierung des Katalysators führen.

Wurde der Standardkatalysator, nachdem er in 5 Repeated Batches mit PEG M 1000 desaktiviert worden war (s. Abb. 29) im TPR reduziert, so wies das Profil einen deutlichen Reduktionspeak bei etwa  $0^\circ C$  auf (s. Abb. 46). Diese Beobachtung korreliert möglicherweise mit der festgestellten Desaktivierung.



**Abb. 46:** TPR-Signal des Standardkatalysators nach 5 Repeated Batches mit 5 % PEG M 1000 unter Standardreaktionsbedingungen.

Da bei der Wahl des Trägermaterials darauf geachtet wurde, dass kein Au- oder Pt-Leaching auftrat, sollte eine Desaktivierung durch Sintern bzw. Partikelvergrößerung eigentlich ausgeschlossen sein. Nichtsdestotrotz wurden HR-TEM-Aufnahmen des frischen Katalysators und der in Repeated Batches desaktivierten Katalysatoren gemacht, um eventuelle morphologische Veränderungen der Edelmetallpartikel zu untersuchen. In den folgenden drei Abbildungen sind typische HR-TEM-Bilder des frischen Standardkatalysators (

Abb. 47), des desaktivierten Katalysators nach 5 Repeated Batches mit 20 % PEG M 1000 (Abb. 48) und nach 5 Repeated Batches mit 5 % Genapol® LA 070 (Abb. 49) zu sehen. Es ist keine nennenswerte Vergrößerung oder Formänderung der Edelmetallpartikel zu erkennen. Diese Mechanismen können also vermutlich als Desaktivierungsgründe ausgeschlossen werden.

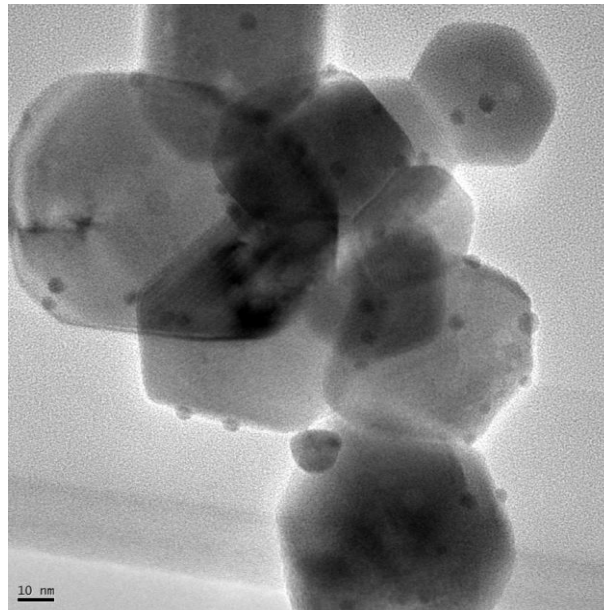
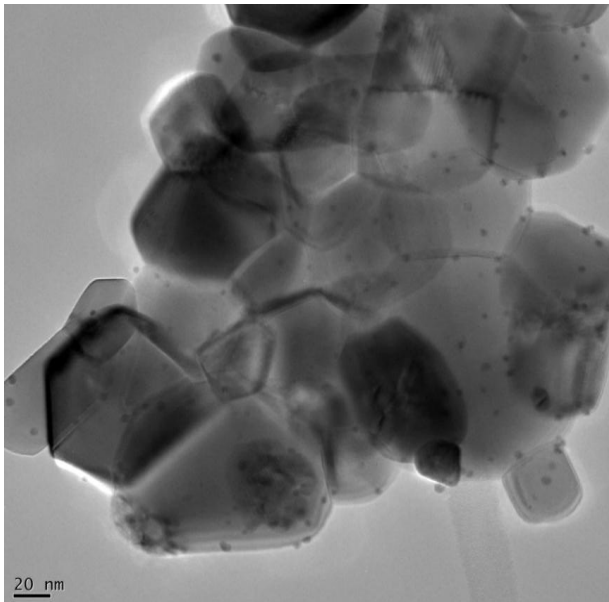
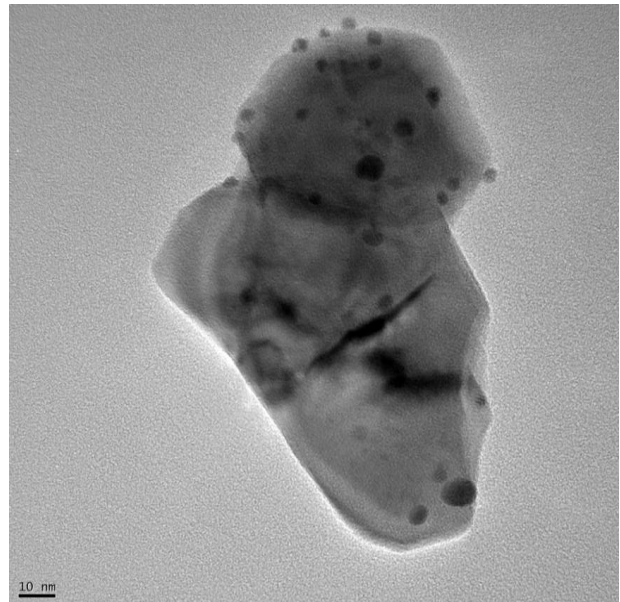


Abb. 47: HR-TEM-Aufnahme des frischen Standardkatalysators.



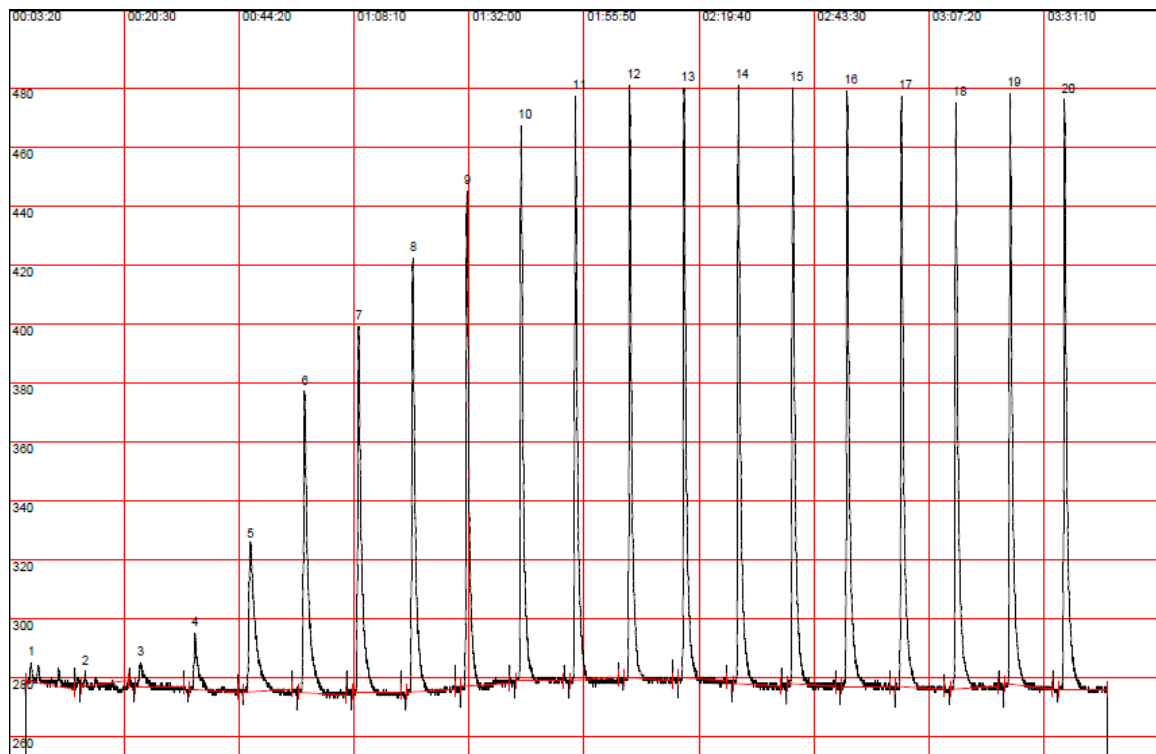
**Abb. 48:** HR-TEM-Aufnahme des deaktivierten Standardkatalysators nach 5 Repeated Batches mit 20 % PEG M 1000 unter Standardreaktionsbedingungen.



**Abb. 49:** HR-TEM-Aufnahme des deaktivierten Standardkatalysators nach 5 Repeated Batches mit 5 % Genapol® LA 070 unter Standardreaktionsbedingungen.

Ein weiterer möglicher Desaktivierungsmechanismus könnte eine Veränderung der Zusammensetzung der Edelmetallpartikel sein. Um Anhaltspunkte diesbezüglich zu erhalten, wurden CO-Chemisorptionsmessungen durchgeführt. Da Au und Pt unterschiedlich stark mit Kohlenmonoxid interagieren, sollte es generell möglich sein, Au und Pt durch CO-Chemisorptionsmessungen zu unterscheiden. Auf Pt findet die CO-Adsorption laut Literatur mit einer Stöchiometrie von 1:1 statt [101], während CO auf Au nicht oder kaum adsorbiert [125]. In Abb. 50 ist ein typischer Kurvenverlauf für

die Puls-Chemisorption von CO auf einem 1 %igen Pt/CeO<sub>2</sub> IW Katalysator dargestellt. Entgegen dem ersten Anschein wiesen nur die letzten drei Pulse eine identische Fläche auf und konnten so zur Kalibration herangezogen werden. Alle anderen Pulse wurden vollständig oder zumindest teilweise adsorbiert.



**Abb. 50:** Puls-CO-Chemisorption auf 1 % Pt/CeO<sub>2</sub> IW bei -80 °C mit 10 % CO in He.

In Tab. 21 sind die Ergebnisse der CO-Chemisorptionsmessungen an verschiedenen IW- und Standardkatalysatoren dargestellt. Bei -80 °C adsorbierte der reine Ceroxid-Träger kein CO. Auch an beiden reinen Gold-Katalysatoren fand bei der gewählten Temperatur so gut wie keine Adsorption von CO statt, während sowohl der 1 %ige als auch der 0,01 %ige Pt-Katalysator deutliche Mengen CO chemisorbierten. Mit der gewählten Methode konnte also eindeutig zwischen Au und Pt unterschieden werden.

Der Standardkatalysator adsorbierte wesentlich weniger CO als der 0,01 %ige Pt-IW-Katalysator. Da beide Katalysatoren dieselbe Menge Pt besaßen, konnte davon ausgegangen werden, dass auf dem Standardkatalysator nur etwa 40 % des Platins für das CO zugänglich (z.B. an der Partikeloberfläche) vorlagen.

Beim Vergleich der Chemisorptionsergebnisse des frischen Standardkatalysators mit denen der desaktivierten, war bedauerlicherweise kein nennenswerter Unterschied festzustellen. Entweder verändert sich die Partikelzusammensetzung durch die Reaktion nicht, oder die Unterschiede sind bei der niedrigen Metallbeladung im Rahmen der Messungenauigkeit nicht festzustellen.



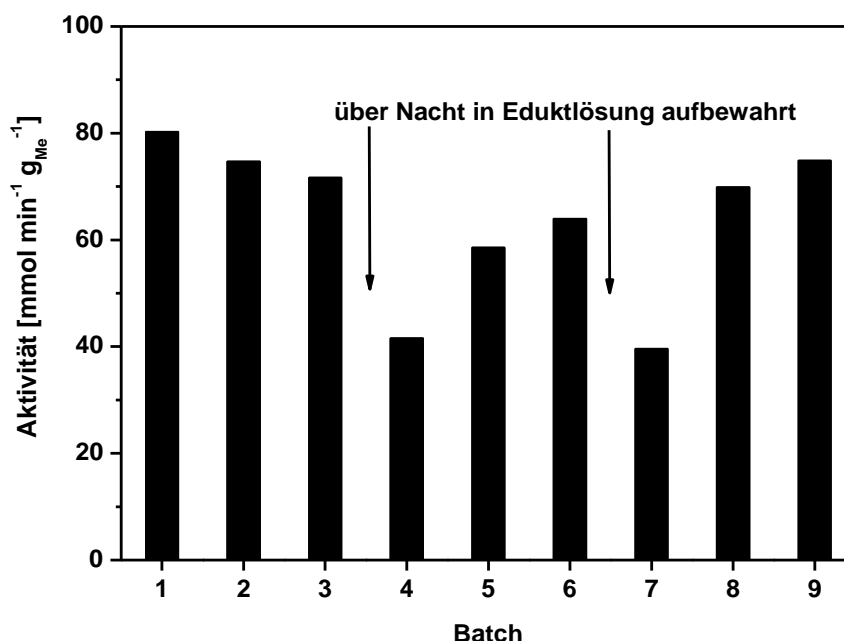
**Tab. 21:** Ergebnisse der CO-Chemisorptionsmessungen an verschiedenen IW- und Standardkatalysatoren.

Katalysator	Ads. Volumen [mL g <sup>-1</sup> ]	Metalloberfläche pro g Probe [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Metalloberfläche pro g Pt [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
<b>CeO<sub>2</sub></b>	0	-	-
<b>1 % Pt/CeO<sub>2</sub> IW</b>	0,3473	0,746	74,6
<b>1 % Au/CeO<sub>2</sub> IW</b>	0,0010	-	-
<b>0,01 % Pt/CeO<sub>2</sub> IW</b>	0,0226	0,049	487,0
<b>0,09 % Au/CeO<sub>2</sub> IW</b>	0,0022	-	-
<b>0,1 % Standardkat frisch</b>	0,0090	0,0194	194,0
<b>0,1 % Standardkat nach 5 rb mit 20 % PEG M 1000</b>	0,0081	0,0173	173,3
<b>0,1 % Standardkat nach 5 rb mit 5 % Genapol® LA 070</b>	0,0083	0,0179	178,9

### 5.3.3 Langzeitstabilität in modifizierten Repeated Batches

Aufgrund der in Kapitel 5.3.2 festgestellten Oxidationsempfindlichkeit der ceroxid-geträgerten Edelmetallkatalysatoren wurde die Durchführung der Langzeitstabilitätsuntersuchung in Repeated Batches so modifiziert, dass stark oxidierende Bedingungen, d.h. gleichzeitiges Auftreten von niedrigen Eduktgehalten und hohen Sauerstoffmengen, weitestgehend vermieden wurden.

Dazu wurde eine Reihe von Repeated Batches mit dem Standardkatalysator und 5 % PEG M 1000 so durchgeführt, dass die gesamte für Vollumsatz benötigte Natronlaugenmenge bereits vor Versuchsbeginn zugesetzt wurde („all-in-one“) und jeder Batch bereits nach 15 Minuten, also deutlich vor Erreichen des Vollumsatzes, abgebrochen wurde. Dazu wurde der Rührer ausgestellt, der Sauerstoffdruck abgelassen und das restliche O<sub>2</sub> durch Spülen mit N<sub>2</sub> aus der Reaktionsmischung ausgetrieben. Das Abtrennen des Katalysators erfolgte durch Sedimentation in der Reaktionslösung bei 80 °C unter Stickstoff und durch anschließendes Abdekantieren der Reaktionslösung. Der Katalysator wurde ohne einen Waschschrift sofort wieder mit frischer Eduktlösung eingesetzt. Die einzelnen Batches erreichten so Umsätze von 25 - 50 %, d.h. niedrige Edukt-Restmengen wurden umgangen. In Abb. 51 ist der Verlauf der Aktivität dargestellt.



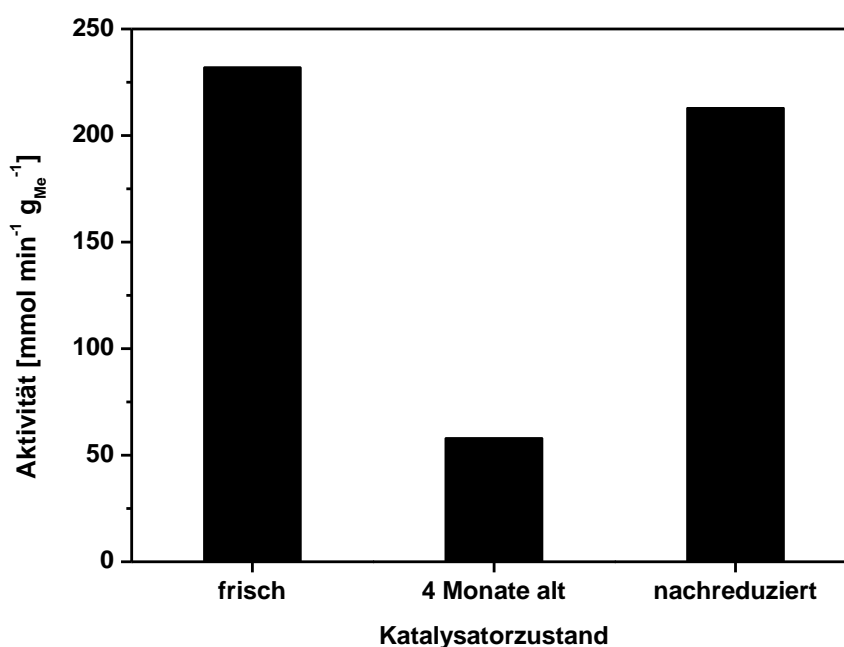
**Abb. 51:** Aktivitätsverlauf der Langzeitstabilitätsuntersuchung des Standardkatalysators in modifizierten Repeated Batches mit 5 % PEG M 1000 unter Standardreaktionsbedingungen.

Die veränderte Reaktionsführung während der Repeated Batches hatte zur Folge, dass der Katalysator sehr viel langsamer desaktivierte. Im dritten Batch besaß er immer noch rund 90 % seiner Anfangsaktivität. Der Aktivitätseinbruch um 50 % bei Batch 4 und 7 ist auf die vorhergehende nächtliche Lagerung des Katalysators in Eduktlösung zurückzuführen. In Batch 5 bzw. 8 war die Aktivität jedoch wieder auf 73 % bzw. 87 % der Anfangsaktivität erhöht. Dies lässt vermuten, dass die Desaktivierung durch die Lagerung in Eduktlösung reversibel ist. Durch die Vermeidung von ungünstigen, stark oxidierenden Reaktionsbedingungen besaß der Katalysator im 9. Batch etwa die gleiche Aktivität wie im 1. Batch. Es ist daher anzunehmen, dass der Katalysator in einer kontinuierlichen oder semi-kontinuierlichen Reaktionsführung, bei der ebenfalls hohe Sauerstoffkonzentrationen und geringe Edukt:Produkt-Verhältnisse vermieden werden, eine sehr gute Langzeitstabilität besitzt.

### 5.3.4 Lagerstabilität

Die Vermutung, dass die Desaktivierung des Katalysators in Repeated Batches in irgendeiner Art und Weise durch Sauerstoff verursacht wird, führte unweigerlich zu der Überlegung, wie stabil der Katalysator bei normaler Lagerung in Luft ist. Zur Klärung wurde folgender Versuch durchgeführt:

Eine Charge des Standardkatalysators wurde, nachdem sie 4 Monate bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss in einem geschlossenen Schraubdeckelglas gelagert wurde, in der Oxidation von 5 % Genapol® LA 070 unter Standardbedingungen eingesetzt. Da er im Vergleich zu einem frischen Katalysator einen deutlichen Aktivitätsverlust von ca. 75 % zeigte, wurde der gealterte Katalysator bei Raumtemperatur in Wasser suspendiert und durch Zugabe von  $\text{NaBH}_4$  reduziert. Durch diese Behandlung konnte die anfängliche Aktivität des frischen Katalysators wieder hergestellt werden. In Abb. 52 sind die Aktivitäten des frischen Katalysators, des um 4 Monate gealterten Katalysators und des reaktivierten Katalysators dargestellt. Die Selektivität des Katalysators betrug bei allen drei Versuchen >99 %.

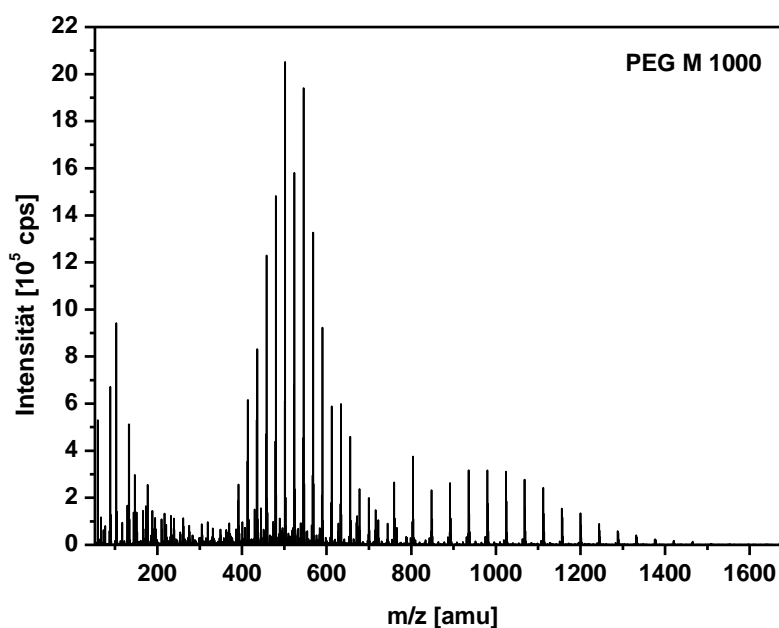


**Abb. 52:** Untersuchung zur Lagerstabilität des Standardkatalysators: 5 wt.-% Genapol LA 070 unter Standardreaktionsbedingungen mit jeweils 0,05 g/L Metall.

Der Versuch zeigte, dass der Katalysator durch eine längere Lagerungszeit von mehreren Monaten stark an Aktivität verlor. Diese Desaktivierung konnte jedoch - anders als bei der Desaktivierung in Repeated Batches - durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  wieder vollständig rückgängig gemacht werden. Der Katalysator kam während seiner Lagerung weder mit hohen Temperaturen noch mit Licht in Berührung, so dass die Vermutung nahe liegt, dass die beobachtete Desaktivierung durch eine reversible Vergiftung des Katalysators mit einem Bestandteil der Luft - wahrscheinlich  $\text{O}_2$  - verursacht wird.

### 5.4 Weitere Edukte

Mit dem in Kapitel 5.2 anhand der Modellsysteme Genapol® LA 070 und PEG M 1000 entwickelten Standardkatalysator wurde ein Eduktscreening durchgeführt. Dabei sollte überprüft werden, inwieweit der Katalysator auch für die Oxidation anderer Alkylethoxylate geeignet ist. Anhand der sich ergebenden Aktivitäten und Selektivitäten sollten eventuelle Struktur-Wirkungs-Beziehungen abgeleitet werden. Die verwendeten Edukte wurden zunächst massenspektrometrisch untersucht. Abb. 53 zeigt exemplarisch das aufgenommene Massenspektrum von PEG M 1000.



**Abb. 53:** Massenspektrum von PEG M 1000.

Die gefundenen Molekülstrukturen und mittleren molaren Massen wichen in einigen Fällen von den theoretischen vom Hersteller angegebenen Daten ab (s. Tab. 22).

**Tab. 22:** theoretische und tatsächliche, massenspektrometrisch ermittelte Eduktmolekülstruktur.

Bezeichnung	Soll			Ist (experimentell ermittelte Hauptanteile aus MS)		
	R	n	M [g/mol]	R	n	M [g/mol]
Methyldiglykol	Methyl-	2	120	Methyl-	2	120
Methyltriglykol	Methyl-	3	164	Methyl-	3	164

Bezeichnung	Soll			Ist (experimentell ermittelte Hauptanteile aus MS)		
	R	n	M [g/mol]	R	n	M [g/mol]
<b>Methyltetraglykol</b>	Methyl-	4	208	Methyl-	4	208
<b>PEG M 350</b>	Methyl-	7	350	Methyl-	6-7	340
<b>PEG M 500</b>	Methyl-	11	516	Methyl-	8	384
<b>PEG M 750</b>	Methyl-	16	750	Methyl-	9-16	428 u. 736
<b>PEG M 1000</b>	Methyl-	22	1000	Methyl-	10-21	472 u. 956
<b>PEG M 2000</b>	Methyl-	45	2000		-*	
<b>PEG 2000 S</b>	OH-	45	2000		-*	
<b>PEG A 1100</b>	Allyl-	24	1100	Allyl-	11	520
<b>PEG V 1100</b>	Vinyl-	24	1100	Vinyl-	11	536
<b>Butyldiglykol</b>	Butyl-	2	162	Butyl-	2	162
<b>Butylpolyglykol</b>	Butyl-	7	382	Butyl-	6	338
<b>Hexyldiglykol</b>	Hexyl-	2	190	Hexyl-	2	190
<b>Hexylpolyglykol</b>	Hexyl-	7	410	Hexyl-	6	366
<b>Octyldiglykol</b>	Octyl-	2	220	Octyl-	4	306
<b>Octylpolyglykol</b>	Octyl-	7	438	Octyl-	6	394
<b>Genapol® LA 030</b>	Lauryl-	3	322	Lauryl-	5	406
<b>Genapol® LA 050</b>	Lauryl-	5	410	Lauryl-	9	582
<b>Genapol® LA 070</b>	Lauryl-	7	494	Lauryl-	4	362
<b>Genapol® O 100</b>	Oleyl-	17	1000	Oleyl-	10	708
<b>Sapogenat® T 080</b>	Tributylphenyl-	8	614	Tributylphenyl-	6	526
<b>Dodecanol</b>	Lauryl-	0	186		-**	

\* Die Molekülmasse war zu schwer für eine Messung mit dem verwendeten Massenspektrometer, \*\* Das Massenspektrum wies zu viele Fragmente für eine verlässliche Auswertung auf.

### 5.4.1 Gesättigte Verbindungen

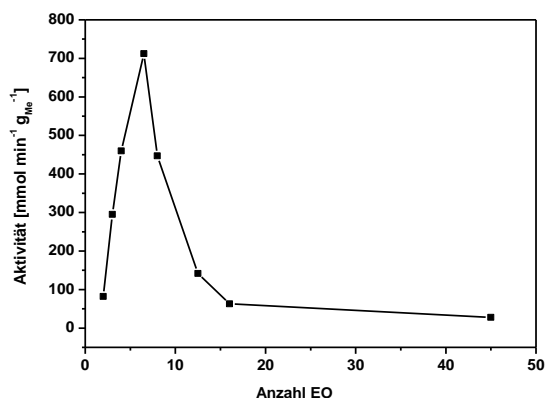
Der Standardkatalysator wurde unter Standardreaktionsbedingungen in der Oxidation von jeweils 0,1 mol Edukt (bezogen auf die vom Hersteller angegebene Masse) eingesetzt. Die Ergebnisse dieses Eduktscreenings sind in Tab. 23 dargestellt. Die Selektivität betrug in allen Fällen >99 %, während die Aktivitäten stark variierten.

**Tab. 23:** Ergebnisse des Screenings von Edukten mit gesättigtem Alkylrest mit 12,5 g Standardkatalysator unter Standardreaktionsbedingungen.

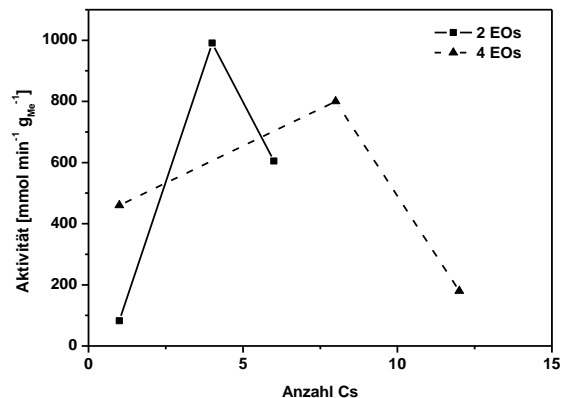
Bezeichnung	R	n	Aktivität [mmol min <sup>-1</sup> g <sub>Me</sub> <sup>-1</sup> ]	Selektivität [%]
Methyldiglykol	Methyl-	2	82	> 99 %
Methyltriglykol	Methyl-	3	295	> 99 %
Methyltetraglykol	Methyl-	4	460	> 99 %
PEG M 350	Methyl-	6-7	712	> 99 %
PEG M 500	Methyl-	8	447	> 99 %
PEG M 750	Methyl-	9-16	142	> 99 %
PEG M 1000	Methyl-	10-21	63	> 99 %
PEG M 2000	Methyl-	45	28	> 99 %
PEG 2000 S	OH-	45	64	> 99 %
Butyldiglykol	Butyl-	2	991	> 99 %
Butylpolyglykol	Butyl-	6	214	> 99 %
Hexyldiglykol	Hexyl-	2	605	> 99 %
Hexylpolyglykol	Hexyl-	6	741	> 99 %
Octyloligoglykol	Octyl-	4	800	> 99 %
Octylpolyglykol	Octyl-	6	642	> 99 %
Genapol® LA 030	Lauryl-	5	94	> 99 %
Genapol® LA 070	Lauryl-	4	180	> 99 %
Dodecanol	Lauryl-	0	62	> 99 %

Eine Auftragung der Aktivität gegenüber der tatsächlichen Anzahl der Ethoxylatgruppen (EO) im Methylethoxylatmolekül zeigt ein Aktivitätsmaximum bei

einer EO-Anzahl von 6 (PEG M 350) (s. Abb. 54). Wahrscheinlich hängt die Aktivität der Reaktion sowohl von der Wasserlöslichkeit als auch von der Größe des Eduktes ab. Eine längere Ethoxylatkette führt zu einer besseren Hydratisierung des Eduktmoleküls und somit möglicherweise zu einer besseren Interaktion mit dem Katalysator bzw. dem im Reaktionsgemisch gelösten Sauerstoff. Wird das Eduktmolekül zu groß, so sorgt die zunehmende sterische Hinderung vermutlich für den beobachteten Aktivitätsrückgang. Wird die Aktivität gegen die Länge der Alkylkette (Anzahl der C-Atome) im Alkylethoxylatmolekül für Verbindungen mit gleicher Anzahl EO-Gruppen aufgetragen, so sind auch hier Maxima zu erkennen (s. Abb. 55). Wahrscheinlich führt auch hier eine Kombination aus möglichst guter Wasserlöslichkeit und minimaler sterischer Hinderung zu einer besseren Aktivität.



**Abb. 54:** Abhängigkeit der Aktivität von der Anzahl der Ethoxylatgruppen (EO) im Methyl-ethoxylat-Molekül.



**Abb. 55:** Abhängigkeit der Aktivität von der Alkylkettenlänge (Anzahl der C-Atome) im Alkylethoxylat-Molekül.

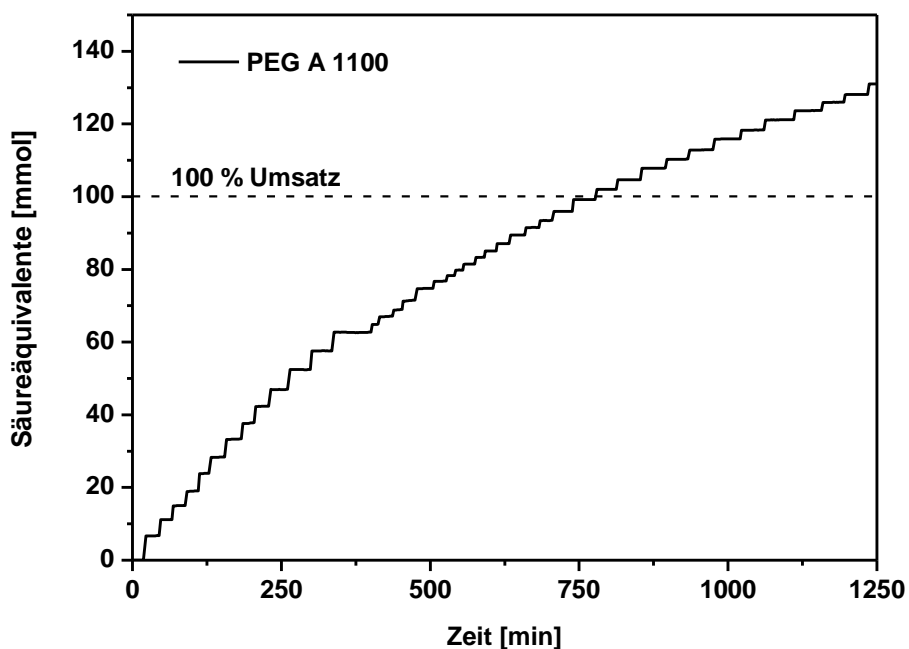
### 5.4.2 Ungesättigte Verbindungen

Neben gesättigten Alkylethoxylaten wurden auch Verbindungen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen wie C-C-Doppelbindungen im ungesättigten Alkylrest oder Amidfunktionen (Kokosfettsäuremonoethanolamid) mit Hilfe des Standardkatalysators unter Standardreaktionsbedingungen oxidiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 24 zusammengefasst.

**Tab. 24:** Ergebnisse des Screenings von weiteren Edukten mit dem Standardkatalysator unter Standardreaktionsbedingungen.

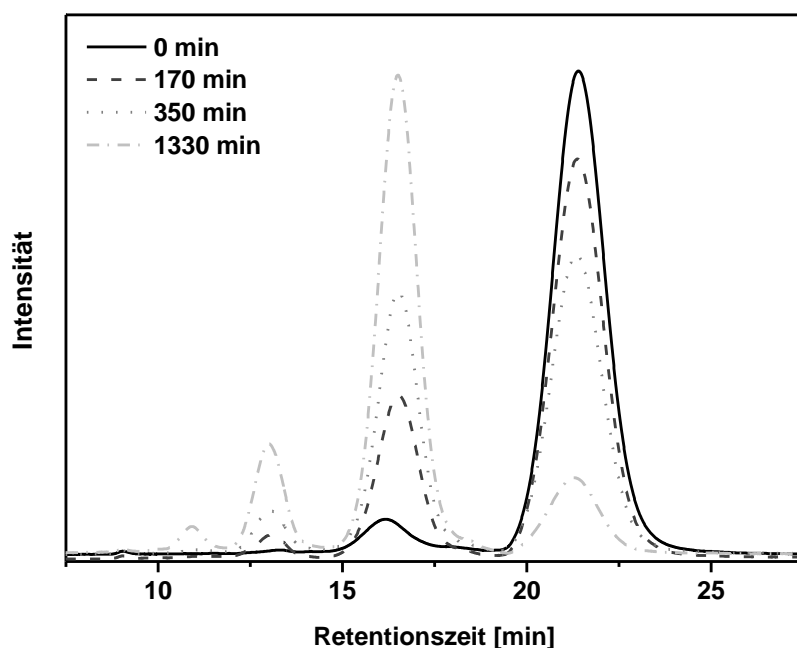
Bezeichnung	R	n	Aktivität [mmol min <sup>-1</sup> g <sub>Me</sub> <sup>-1</sup> ]	Selektivität[%]
<b>PEG A 1100</b>	Allyl-	11	10 (übertitriert)	Zersetzung
<b>PEG V 1100</b>	Vinyl-	11	4,3	quasi kein Umsatz
<b>Genapol® O 100</b>	Oleyl-	10	7,2 (übertitriert)	Kettenabbau
<b>Sapogenat® T 080</b>	Tributylphenyl-	6	quasi keine Reaktion	> 99 %
<b>Genagen® CA 010</b>	Kokosfettsäuremono-ethanolamid		nur 3 % Umsatz; teilweise Hydrolyse der Amidbindung, Geruch nach NH <sub>3</sub>	

Die Oxidation von PEG A 1100 verlief scheinbar mit einer Aktivität von 10 mmol min<sup>-1</sup> g<sub>Me</sub><sup>-1</sup>. Anhand der Titrationskurve (s. Abb. 56) wurde jedoch deutlich, dass während der Reaktion deutlich mehr Natronlauge zutitriert wurde als für Vollumsatz notwendig. HPLC-Analysen der Reaktionsproben zeigten eine zunehmende Zersetzung des Edukt unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Abb. 57).



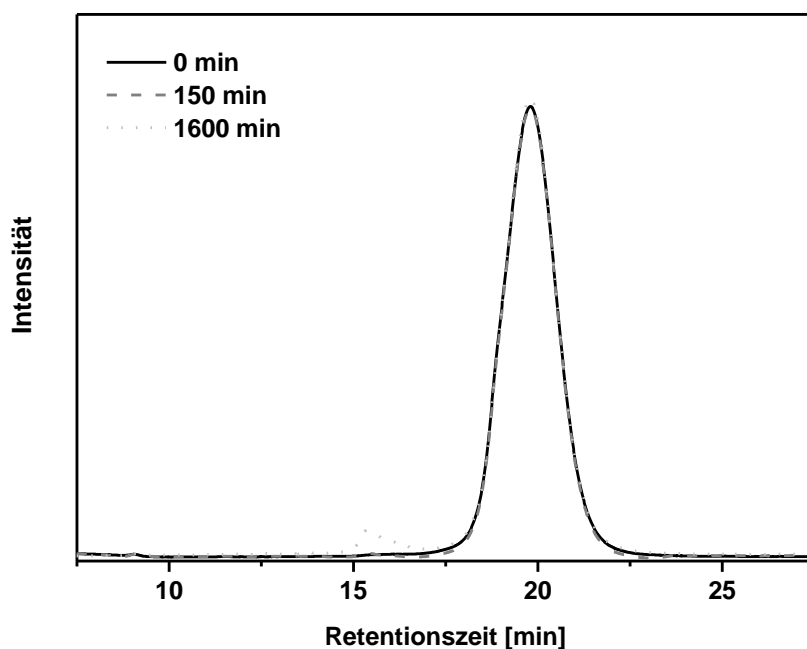
**Abb. 56:** Oxidation von 0,1 mol PEG A 1100 mit 12,5 g Standardkatalysator unter Standardreaktionsbedingungen.





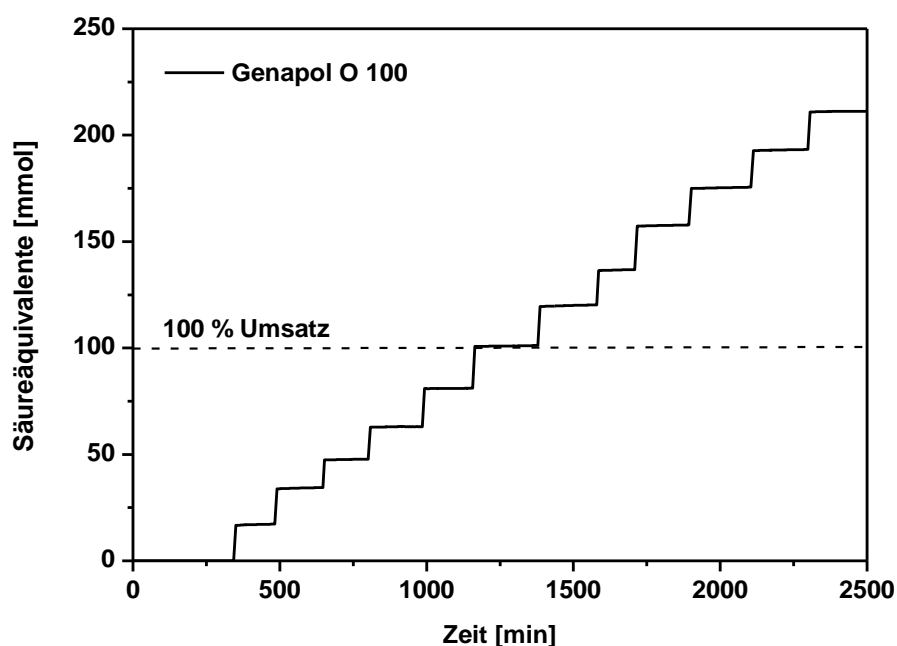
**Abb. 57:** HPLC-Analyse (RI-Detektor) der Oxidation von 0,1 mol PEG A 1100 mit 12,5 g Standardkatalysator unter Standardreaktionsbedingungen.

Die Oxidation von PEG V 1100 schien zunächst anhand der Titrationskurve mit einer geringen Aktivität von  $4,3 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$  abzulaufen. Die HPLC-Analyse der Endprobe zeigte jedoch lediglich einen Umsatz von 2,3 % (Abb. 58).



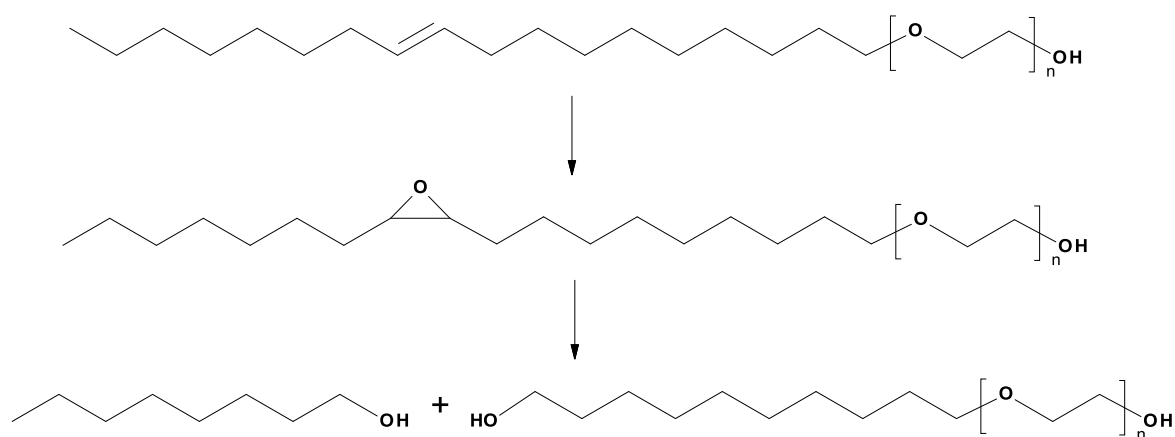
**Abb. 58:** HPLC-Analyse (RI-Detektor) der Oxidation von 0,1 mol PEG V 1100 mit 12,5 g Standardkatalysator unter Standardreaktionsbedingungen.

Im Fall von Genapol® O 100 fand genau wie bei PEG A 1100 eine Übertitration (s. Abb. 59) und Zersetzung des Edukts statt.



**Abb. 59:** Oxidation von 0,1 mol Genapol® O 100 mit 12,5 g Standardkatalysator unter Standardreaktionsbedingungen.

Die Oxidation von Sapogenat T 080 lief erst bei einer Katalysatormenge von 25 g mit messbarer Geschwindigkeit ab. Die Selektivität betrug dabei jedoch anders als bei den anderen ungesättigten Verbindungen > 99%.

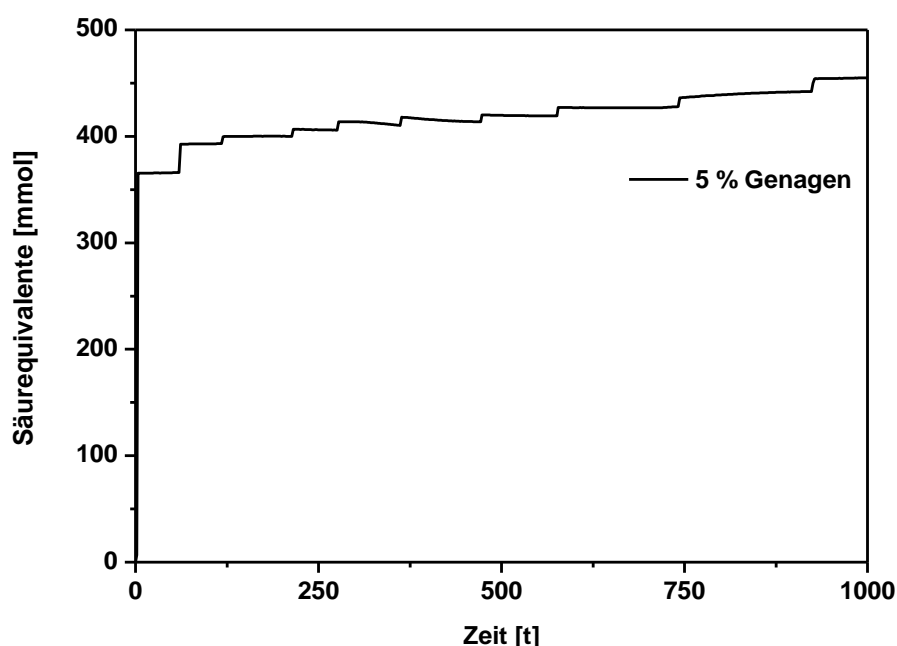


**Abb. 60:** oxidative Spaltung der C-C-Doppelbindung des Genapol® O 100 Moleküls durch Epoxidierung und anschließende Hydrolyse.

Die Oxidation von Edukten mit ungesättigtem Alkylrest scheint unter den gewählten Reaktionsbedingungen problematisch zu sein, Die Reaktionen liefen gar

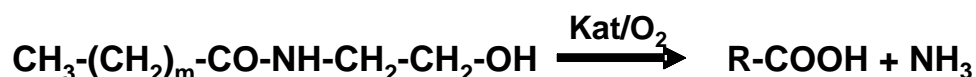
nicht oder nur mit sehr geringer Aktivität ab und in den meisten Fällen wurde eine Zersetzung des Edukts unter Abbau der Alkylkette beobachtet. NMR-Analysen deuten sowohl auf eine Wanderung der C-C-Doppelbindung im Molekül als auch auf einen Abbau der Alkylkette durch Epoxidierung der C-C-Doppelbindung mit anschließender Spaltung durch Hydrolyse hin (Abb. 60). Zusätzlich dazu wird bei Edukten mit ungesättigtem Alkylrest ein Abbau der EO-Kette beobachtet. Um eine selektive Umsetzung des Alkohols zur entsprechenden Säure zu gewährleisten, müssen wahrscheinlich Maßnahmen zum Schutz der C-C-Doppelbindung vor oxidativer Spaltung unternommen werden.

Auch die Oxidation des Kokosfettsäuremonoethanolamids Genagen CA 010 erwies sich als problematisch. Anhand der Titrationskurve (Abb. 61) wurde zunächst eine beinahe sofortige vollständige Umsetzung zur entsprechenden Carbonsäure vermutet.



**Abb. 61:** Oxidation von 5 % Genagen CA 010 mit 50 g Standardkatalysator unter Standardreaktionsbedingungen.

NMR-Untersuchungen zeigten allerdings einen Gesamtumsatz von lediglich 3 %. Zudem wurde die Amid-Bindung des Moleküls unter den gewählten Reaktionsbedingungen teilweise hydrolysiert, worauf auch der  $\text{NH}_3$ -Geruch der während der Reaktion gezogenen Proben hindeutete (s. Abb. 62).



**Abb. 62:** Hydrolyse der Amidbindung des Genagenmoleküls unter Reaktionsbedingungen.

Die Versuche zur Übertragbarkeit auf andere Substratklassen zeigten, dass sich prinzipiell eine Vielzahl von anderen Alkylethoxylaten mithilfe des entwickelten Au-Pt-Nassimprägnierungskatalysators selektiv zu ihren entsprechenden Carbonsäuren oxidieren lässt. Edukte, die eine ideale Kombination aus sehr guter Wasserlöslichkeit bei kleiner Molekülgröße besitzen, können am Standardkatalysator mit sehr hohen Aktivitäten von bis zu  $1000 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$  umgesetzt werden.

Einige Gruppen erwiesen sich jedoch als problematisch. Die C-C-Doppelbindung von ungesättigten Alkylresten am Ethoxylatmolekül ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil und wird oxidativ gespalten. Auch die Oxidation von Ethoxylaten, die eine Amidbindung enthalten, ist mit dem in dieser Arbeit entwickelten Katalysator nicht ohne weiteres möglich, da er die Amidbindung zumindest teilweise hydrolysiert. Die am Modellsystem der Alkylethoxylate gewonnenen Erkenntnisse lassen sich daher nicht pauschal auf alle andere Substratklassen übertragen. Eine Vielzahl von neuen Ethercarbonsäuren mit gesättigten Alkylresten ist jedoch durch diese Technologie zugänglich.

## **6 Zusammenfassung**

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Entwicklung eines hochaktiven und -selektiven goldbasierten Trägerkatalysators für die aerobe Flüssigphasenoxidation von Alkylethoxylaten zu ihren entsprechenden Carbonsäuren. Der Katalysator sollte außerdem im Vergleich zu den bisher für diese Reaktion bekannten Edelmetallkatalysatoren [38] eine wesentlich verbesserte Langzeitstabilität aufweisen.

Aufgrund der großen Bandbreite der Alkylethoxylate vor allem hinsichtlich ihres tensidischen Charakters wurden grundlegende Untersuchungen zum Katalysatordesign an zwei Modellsystemen durchgeführt - dem Methylethoxylat PEG M 1000 und dem Laurylethoxylat Genapol® LA 070 der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Durch die Entwicklung einer neuen und einfachen Nassimprägnierungsmethode konnten hochselektive Au-Pt-Bimetallkatalysatoren mit unterschiedlichsten Metallbeladungen und -verhältnissen auf einer Vielzahl von Trägermaterialien hergestellt werden. Insbesondere auf Ceroxid wiesen die Nassimprägnierungskatalysatoren eine wesentlich höhere Aktivität auf als Katalysatoren, die mit den herkömmlichen Methoden DP NaOH, DP Urea, Incipient Wetness oder über die Kolloid-Route erzeugt wurden. Die Nassimpägnierungsmethode gewährleistete außerdem im Unterschied zu den meisten anderen Methoden, die in dieser Arbeit noch verwendet wurden, eine vollständige Abscheidung der Edelmetalle auf dem Träger.

Durch die Verwendung von Ceroxid als Trägermaterial konnte das aus früheren Untersuchungen [38, 42] bekannte intermediäre Leaching der katalytisch aktiven Metalle in Batch-Versuchen unterbunden werden.

Eine Verringerung der Metallbeladung auf 0,1 % führte zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung in der Oxidation beider Modellsubstanzen. Die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung mittels CO-Chemisorption lassen vermuten, dass die erhöhte Aktivität nicht auf die größere Trägermenge in der Reaktion zurückzuführen ist, sondern auf eine höhere Dispersion der Metalle auf dem Träger. Die ausgezeichnete Selektivität des Katalysators von > 99 % wurde durch die Verringerung der Metallbeladung nicht verändert.

Eine Variation des Au:Pt-Verhältnisses des Katalysators zeigte, dass die Aktivität der Oxidation beider Modellsubstanzen stark vom Platin- bzw. Goldanteil des Katalysators abhängt. Sowohl für die Oxidation von PEG M 1000 als auch für die von Genapol® LA 070 lag das Aktivitätsmaximum bei einem Au:Pt-Verhältnis von 90:10, während die Veränderung des Verhältnisses der Metalle untereinander keinen Einfluss auf die Selektivität hatte.

Trotz Unterbindung des Edelmetallleachings zeigte der entwickelte Standardkatalysator (0,1 % Au-Pt/CeO<sub>2</sub> Imp 90:10) in Repeated Batches unter Standardreaktionsbedingungen zunächst eine völlig unzureichende Langzeitstabilität. Innerhalb von wenigen Einsätzen verlor der Katalysator bis zu 85 % seiner Anfangsaktivität. Durch reduktive Behandlung mit NaBH<sub>4</sub> ließ er sich zwar teilweise wieder reaktivieren, verlor aber bereits nach einem weiteren Batch wieder gravierend an Aktivität.

Mittels HRTEM-Untersuchungen und CO-Chemisorption konnten keine Unterschiede zwischen einem frischen und einem in Repeated Batches desaktivierten Katalysator festgestellt werden. Beide wiesen Partikelgrößen von ca. 2-5 nm auf und adsorbierten etwa gleich große CO-Mengen. Die sehr geringe Metallbeladung des Standardkatalysators erschwerte die Katalysatorcharakterisierung mittels dieser Methoden jedoch deutlich, so dass eine eventuelle morphologische Veränderung des Katalysators durch den Einsatz in Repeated Batches nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Temperatur-programmierte Untersuchungen zeigten eine größere Komplexität des Gold-Ceroxid-Systems im Vergleich zu anderen Gold-Metalloxid-Kombinationen. Es konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Gold dafür sorgt, dass die Reduktion von Oberflächen-Ceroxid, die im TPR normalerweise erst bei Temperaturen oberhalb von 500 °C stattfindet, zu wesentlich niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Die dabei entstehenden Sauerstofffehlstellen im Ceroxid-Gitter können in einem anschließenden TPO wieder durch O<sub>2</sub> aufgefüllt werden. Auf diese Weise führt die Dotierung von Ceroxid mit Au (bzw. Au und Pt) zu einer verbesserten Redox-Kapazität im Vergleich zu reinem Ceroxid. Auch Chlorid-Ionen sind in der Lage, die Redox-Kapazität von CeO<sub>2</sub> zu verstärken - wahrscheinlich indem sie an Sauerstofffehlstellen ins Ceroxid-Gitter eingebaut werden. Während die mit diesem Phänomen einhergehende verstärkte Oxygen Storage Capacity für viele Gasphasen-Reaktionen, wie z.B. die CO-Oxidation oder die Wasser-Gas-Shift-Reaktion, von großem Vorteil sein kann, so führt genau diese erhöhte Sensibilität des Katalysators gegenüber oxidierenden Umgebungen im Fall der Flüssigphasen-Oxidation von Alkylethoxylaten zu einer Desaktivierung des Katalysators.

In modifizierten Repeated Batches konnte gezeigt werden, dass sich eine Desaktivierung des Katalysators vermeiden lässt, indem durch geschickte Reaktionsführung sowohl hohe Umsätze als auch große Restsauerstoffmengen im Reaktionsgemisch umgangen werden. So besaß der Standardkatalysator nach neun Repeated Batches mit PEG M 1000 noch dieselbe Aktivität wie zu Anfang der Langzeitstabilitätsuntersuchung. Durch eine kontinuierliche oder semi-kontinuierliche Reaktionsführung könnten solche ungünstigen Reaktionsbedingungen vermutlich

vollständig vermieden werden. In diesem Fall würde der Katalysator mit hoher Wahrscheinlichkeit kaum noch desaktivieren.

Der Einsatz des Standardkatalysators in der Oxidation weiterer Alkylethoxylate mit unterschiedlich langen hydrophoben und hydrophilen Molekülteilen zeigte, dass die Aktivität der Oxidation sowohl durch die Wasserlöslichkeit des Edukts als auch durch molekülgrößenbedingte sterische Effekte beeinflusst wird. Prinzipiell ließ sich eine Vielzahl von Polyethylenglykolen, Alkyl- und Arylethoxylaten mithilfe des entwickelten Au-Pt-Nassimprägnierungskatalysators hochselektiv zu ihren entsprechenden Carbonsäuren oxidieren. Ethoxylate mit weiteren funktionellen Gruppen erwiesen sich jedoch als problematisch. So führten C-C-Doppelbindungen im Alkylrest zum Abbau der Alkyl- und der EO-Kette. Desweiteren bewirkte der Katalysator eine partielle Hydrolyse der Amidbindung des Kokosfettsäuremonoethanolamids. Die am Modellsystem der Alkylethoxylate gewonnenen Erkenntnisse lassen sich so zwar auf andere Substratklassen übertragen, um jedoch eine selektive Umsetzung von Alkoholen, die weitere funktionelle Gruppen enthalten, zu ihren entsprechenden Carbonsäuren zu gewährleisten, müssten geeignete Maßnahmen zum Schutz dieser Gruppen unternommen werden. Es konnte gezeigt werden, dass zum Beispiel das aromatische System von Sapogenat® T 080 durch den Katalysator nicht angegriffen wurde.

Mit der Entwicklung eines 0,1 %ig beladenen Au-Pt-Nassimpägnierungskatalysators auf Ceroxid und der Aufklärung des Hauptdesaktivierungsmechanismus als Überoxidation des Katalysators konnten gegenüber der Ausgangssituation in dieser Arbeit bedeutende Fortschritte erzielt werden. Tab. 25 stellt noch einmal die wichtigsten Charakteristika der Katalysatorsysteme zusammen, die bislang für die katalytische Oxidation von Alkylethoxylaten verwendet wurden.

**Tab. 25:** Vergleich der Katalysatorsysteme für die Oxidation von Alkylethoxylaten zu Ethercarbonsäuren.

	<b>Pt- bzw. Pd- Katalysatoren*</b>	<b>Au/TiO<sub>2</sub> [38]</b>	<b>AuPt/TiO<sub>2</sub> [42]</b>	<b>AuPt/CeO<sub>2</sub></b>
<b>Selektivität [%]</b>	85 - 95	> 99	> 99	> 99
<b>Aktivität [mmol min<sup>-1</sup> g<sub>Me</sub><sup>-1</sup>]</b>	< 2	10	40	200-1000
<b>Leaching</b>	stark	etwas	wenig	nein

\* Patentliteratur für vergleichbare Ethoxylate [26-35].

Werden durch eine angepasste Reaktionsführung ungünstige Reaktionsbedingungen, die eine Überoxidation des Katalysators hervorrufen, vermieden, so weist der ceroxidgeträgerte 0,1 %ige Au-Pt-Nassimpägnierungskatalysator in Repeated Batches eine ausreichende Langzeitstabilität auf.

Im direkten Vergleich besitzt der in dieser Arbeit entwickelte Au-Pt-Imp/CeO<sub>2</sub>-Katalysator also nicht nur eine exzellente Selektivität und eine beträchtlich erhöhte Aktivität. Auch im Hinblick auf das nun unterbundene Leaching der katalytisch aktiven Metalle und seine dadurch stark verbesserte Langzeitstabilität ist er den bislang bekannten Katalysatorsystemen eindeutig vorzuziehen.



## 7 Literatur

- [1] *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- [2] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series – Vol. 6, Imperial College Press, London, 2006.
- [3] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hoffmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, VCH, Weinheim, 2006.
- [4] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, VCH, Weinheim, 2006.
- [5] P. Kripylo, K.-P. Wendlandt, F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1993.
- [6] R. Schlogl, *Angewandte Chemie - International Edition in English* **32** (1993) 381.
- [7] G. C. Bond, *Gold Bulletin* **34** (2004) 117.
- [8] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **2** (1987) 405.
- [9] N. Weiher, A. M. Beesley, N. Tsapatsaris, L. Delannoy, C. Louis, J. A. van Bokhoven, S. L. M. Schroeder, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 2240.
- [10] V. Shapovalov, H. Metiu, *Journal of Catalysis* **245** (2007) 205.
- [11] P. Claus, *Applied Catalysis A: General* **291** (2005) 222.
- [12] L. Prati, M. Rossi, *Journal of Catalysis* **176** (1998) 552.
- [13] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **197** (2003) 207.
- [14] C. Baatz, U. Pruesse, *Catalysis Today* **122** (2007) 325.
- [15] R. A. Sheldon, H. van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 2001.

- [16] M. Besson, P. Gallezot, *Catalysis Today* **57** (2000) 127.
- [17] J. H. J. Kluytmans, A. P. Markusse, B. F. M. Kuster, G. B. Marin, J. C. Schouten, *Catalysis Today* **57** (2000) 143.
- [18] I. Matsushita, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chemical Communications* **3** (1999) 265.
- [19] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. Garcia, *Tetrahedron* **62** (2006) 6666.
- [20] D. T. Thompson, *Topics in Catalysis* **38** (2006) 231.
- [21] S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catalysis Today* **72** (2002) 43.
- [22] S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus, *Catalysis Today* **122** (2007) 292.
- [23] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. Morgan, A. Carley, L. Prati, G.J. Hutchings, *Catalysis Today* **122** (2007) 317.
- [24] H. G. Hauthal, *Tenside, Wasch- und Reinigungsmittel*, in Winnacker, *Küchler, Chemische Technik, Band 8: Ernährung, Gesundheit, Konsumgüter*, 5. Auflage, VCH, Weinheim, 2005.
- [25] U. Dahlmann, R. Kupfer, E. M. Climent, *Verwendung von Ethercarbonsäuren mit niedrigem Stockpunkt*, Patent **DE 10217208** (2002).
- [26] H. Fiege, K. Wedemeyer, *Verfahren zur Herstellung von Alkoxyessigsäuren*, Patent **DE 3135946** (1981).
- [27] L. Tran-Vinh, G. Göbel, F. J. Carduck, S. Herbst, *Verfahren zur Herstellung von Ethercarbonsäuren*, Patent **DE 3728222** (1987).
- [28] B. Miya, *Verfahren zur Herstellung von Äthercarboxylaten*, Patent **DE 2816127** (1978).
- [29] E. I. Leupold, W. Blau, H. Baltes, *Verfahren zur Herstellung von Alkoxyessigsäuren*, Patent **DE 2936123** (1979).

- [30] W. Noack, G. Göbel, H. Tesmann, F. J. Carduck, H. Liebs, W. Wüst, *Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen von Ethercarbonsäuren*, Patent **DE 3929063** (1989).
- [31] R. Fuhrmann, J. F. Van Peppen, *Prparation of alkoxy-alkanoic acids by the oxidation of alkoxy-alkanols*, Patent **US 3342858** (1967).
- [32] C. L. Willis, L. H. Slauch, *Process for the preparation of alkoxyalkanoic acids and alkoxyalkanoic acids so prepared*, Patent **EP 0018681** (1980).
- [33] L. H. Slauch, C. L. Willis, *A process for the preparation of alkoxyalkanoic acids*, Patent **EP 0039111** (1981).
- [34] H. C. De Man, J. M. H. Spronken, *Process for the preparation of ethercarboxylates*, Patent **EP 0073545** (1982).
- [35] W. E. Noack, G. Göbel, H. Tesmann, F. J. Carduck, H. Liebs, W. Wüst, *Process for the production of alkali metal salts of ethercarboxylic acids*, Patent **WO 1991003454** (1990).
- [36] L. Faggian, R. de Simone, E. Platone, *Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen von Polyethoxycarbonsäuren*, Patent **DE 3446561** (1984).
- [37] K. Schnatbaum, H. J. Schäfer, *Oxidation of alcohols at the nickel hydroxide electrode*, in *Elektrochemie der Elektronenleiter, Band 3*, GDCh, Frankfurt, 1995.
- [38] K. Heidkamp, N. Decker, K. Martens, U. Prüße, K. D. Vorlop, O. Franke, A. Stankowiak, *European Journal of Lipid Science and Technology* **112** (2010) 51.
- [39] U. Prüße, K. Heidkamp, N. Decker, M. Herrmann, K. D. Vorlop, *Chemie Ingenieur Technik* **82** (2010) 1231.
- [40] W. Hou, N. A. Dehm, R.W.J. Scott, *Journal of Catalysis* **253** (2008) 22.
- [41] L. Prati, A. Villa, F. Porta, D. Wang, D. Su, *Catalysis Today* **122** (2007) 386.

- [42] K. Heidkamp, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [43] K. Schwister, *Taschenbuch der Verfahrenstechnik*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2005.
- [44] J. Hagen, *Technische Katalyse - Eine Einführung*, VCH, Weinheim, 1996.
- [45] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catalysis Reviews, Science and Engineering* **41** (1999) 319.
- [46] M. Haruta, *The Chemical Record* **3** (2003) 75.
- [47] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, L. G. Fierro, *Angewandte Chemie* **42** (2006) 7116.
- [48] M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Communications* **4** (2003) 471.
- [49] L. Prati, M. Rossi, *Studies in Surface Science and Catalysis* **110** (1997) 509.
- [50] S. Carrettin, P. Mc Morn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5** (2003) 1329.
- [51] C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno, *Catalysis Letters* **87** (2003) 201.
- [52] P. Buffat, J. P. Borel, *Physical Review A* **13** (1976) 2287.
- [53] G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [54] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, 1. Edition, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- [55] B. Coq, F. Figueras, *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical* **173** (2001) 117.
- [56] G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, London, 1962.

- [57] V. Ponec, G. C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [58] G. C. Bond, *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, Springer, New York, 2005.
- [59] V. Ponec, *Applied Catalysis A: General* **222** (2001) 31.
- [60] M. Comotti, C. Della Pina, M. Matarrese, M. Rossi, *Angewandte Chemie - International Edition in English* **43** (2004) 5812.
- [61] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catalysis Letters* **99** (2005) 181.
- [62] S. Engels, M. Wilde, T. Thanh, *Zeitschrift für Chemie* **17** (1977) 10.
- [63] J. Schwank, *Gold Bulletin* **18** (1985) 2.
- [64] E. G. Allison, G. C. Bond, *Catalysis Reviews* **7** (1977) 233.
- [65] P.A. Sermon, J. M. Thomas, K. Keryou, G. R. Millward, *Angewandte Chemie - International Edition in English* **26** (1987) 918.
- [66] O. S. Alexeev, B. C. Gates, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42** (2003) 1571.
- [67] L. Guzi, A. Sarkany, in J. J. Spirey, S. K. Agarwal, *Specialist Periodical Reports: Catalysis*, Volume 11, RSC Publishing, London, 1994.
- [68] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Journal of Catalysis* **236** (2005) 69.
- [69] A. Zwijnenburg, M. Saleh, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catalysis Today* **72** (2002) 59.
- [70] H. Tada, F. Suzuki, S. Ito, T. Akita, K. Tanaka, T. Kawahara, H. Kobayashi, *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 8714.

- [71] J. Barbier, in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 1, VCH, Weinheim, 1997.
- [72] B. D. Chandler, A. B. Schabel, C. F. Blanford, L. H. Pignolet, *Journal of Catalysis* **187** (1999) 367.
- [73] L. Gucci, A. Becka, A. Horváth, Z. Koppány, G. Stefler, K. Frey, I. Sajó, O. Geszti, D. Bazin, J. Lynch, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **204-205** (2003) 545.
- [74] R. W. J. Scott, C. Sivadinarayana, O. M. Wilson, Z. Yan, D. W. Goodman, R. M. Crooks, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 1380.
- [75] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996.
- [76] P. Haider, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **248** (2007) 175.
- [77] P. Vinke, *Oxidation of carbohydrates and derivatives using carbon supported noble metal catalysts*, Dissertation, Technische Universität Delft, 1991.
- [78] E. Müller, K. Schwaabe, *Electrochimica Acta* **33** (1928) 170.
- [79] T. Mallat, Z. Bodnar, A. Baiker, in M. Guisnet, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [80] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH, Weinheim, 1995.
- [81] D. G. Morrell, *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [82] P. Gallezot, *Catalysis Today* **37** (1997) 405.
- [83] S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus, *Catalysis Today* **102-103** (2005) 166.
- [84] A. V. Mirescu, *Selektive Oxidation von niedermolekularen Kohlenhydraten und Diolen mit Edelmetallkatalysatoren*, Dissertation, TU Braunschweig, 2006.

- [85] N. Dimitratos, L. Prati, *Gold Bulletin* **38** (2005) 73.
- [86] C. Keresszegi, T. Mallat, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **225** (2004) 138.
- [87] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today* **11** (1991) 173.
- [88] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguia, *Journal of Catalysis* **178** (1998) 499.
- [89] J. M. Chen, *Powder Technology* **163** (2006) 2.
- [90] T. Mallat, A. Baiker, *Chemical Reviews* **104** (2004) 3037.
- [91] L. Prati, F. Porta, *Applied Catalysis A: General* **291** (2005) 199.
- [92] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Journal of Catalysis* **206** (2002) 242.
- [93] T. Mallat, A. Baiker, *Catalysis Today* **19** (1994) 247.
- [94] J. M. Thomas, R. M. Lambert, *Characterisation of Catalysts*, John Wiley & Sons, Chichester, 1980.
- [95] K. Dialer, U. Onken, K. Leschonski, *Grundzuge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik*, Carl Hanser Verlag, München, 1984.
- [96] H. Knözinger, in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 2, VCH, Weinheim, 1997.
- [97] C. Baatz, N. Thielecke, U. Prüße, *Applied Catalysis B: Environmental* **70** (2007) 653.
- [98] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. de Baas, S. C. Kloet, J. W. Jenkins, *Journal of Catalysis* **37** (1975) 424.
- [99] J. W. Jenkins, *Preprints of the Sixth Canadian Symposium on Catalysis*, Ottawa, 1979, 21.

- [100] G. Bergeret, P. Gallezot, in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 2, VCH, Weinheim, 1997.
- [101] T. Tanabe, Y. Nagai, T. Hirabayashi, N. Takagi, K. Dohmae, N. Takahashi, S. Matsumoto, H. Shinjoh, J. N. Kondo, J. C. Schouten, H. H. Brongersma, *Applied Catalysis A: General* **370** (2009) 108.
- [102] Handbuch BELCAT-A, Fa. BEL Japan, Inc.
- [103] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **60** (1938) 309.
- [104] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, London, 1999.
- [105] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **73** (1951) 373.
- [106] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Industrial and Engineering Chemistry* **44** (1952) 1827.
- [107] C. Baatz, *Entwicklung von Goldkatalysatoren für den Einsatz in der Glucoseoxidation*, Dissertation, TU Braunschweig, 2008.
- [108] C. Baatz, U. Prüße, *Journal of Catalysis* **249** (2007) 34.
- [109] G. J. Hutchings, S. Carrettin, P. Landon, J. K. Edwards, D. Enache, D.W. Knight, Y. J. Xu, A. F. Carley, *Topics in Catalysis* **38** (2006) 223.
- [110] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *Journal of Catalysis* **222** (2004) 357.
- [111] N. Thielecke, K. D. Vorlop, U. Prüße, *Catalysis Today* **122** (2007) 266.
- [112] L. Prati, A. Villa, C. Campione, P. Spontoni, *Topics in Catalysis* **44** (2007) 319.
- [113] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Struve, M. M. Pohl, J. Radnik, A. Martin, *Applied Catalysis A - General* **244** (2003) 169.



- [114] C. Baatz, N. Decker, U. Prüße, *Journal of Catalysis* **258** (2008) 165.
- [115] L. Guzzi, *Journal of Molecular Catalysis* **25** (1984) 13.
- [116] J. W. A. Sachtler, G. A. Somorjai, *Journal of Catalysis* **89** (1984) 35.
- [117] E. A. Nechaev, G. V. Zvonareva, *Geokhimiya* (1983) 919.
- [118] A. Trovarelli, in A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London, 2002.
- [119] Q. Yu, W. Chen, Y. Li, M. Jin, Z. Suo, *Catalysis Today* **158** (2010) 324.
- [120] S. Bernal, J. J. Calvino, J. M. Gatica, C. López Cartes, J. M. Pintado, in A. Trovarelli: *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London, 2002.
- [121] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catalysis Today* **72** (2002) 51.
- [122] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catalysis Letters* **77** (2001) 87.
- [123] C. deLeitenburg, A. Trovarelli, J. Kaspar, *Journal of Catalysis* **166** (1997) 98.
- [124] A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **91** (1995) 2185.
- [125] A. Chiorino, M. Manzoli, F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Vindigni, F. Pinna, F. Boccuzzi, *Journal of Catalysis* **262** (2009) 169.

## 8 Anhang

**Tab. 26:** Peakflächen der TPR-Signale verschiedener Katalysatoren bezogen auf 1 g Probe und korrigiert um die Redoxäquivalente der geträgerten Metalle.

Katalysator	korr. Peakfläche (1. TPR) pro 1 g Katalysator	korr. Peakfläche (2. TPR) pro 1 g Katalysator
1 % Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> IW	6,7	-
1 % Au/TiO <sub>2</sub> IW	6,9	-
1 % Au/CeO <sub>2</sub> IW	4,7	4,7
1 % Au/CeO <sub>2</sub> red IW	2,4	5,2
HCl/CeO <sub>2</sub>	-	4,3
1 % Au(OH) <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> IW + NaOH	17,1	3,7
1 % Pt/CeO <sub>2</sub> IW	10,0	4,2
1 % Au-Pt/CeO <sub>2</sub> IW 90:10	8,1	4,1
1 % Au-Pt/CeO <sub>2</sub> IW 50:50	10,0	3,7
1 % Au-Pt/CeO <sub>2</sub> IW 10:90	11,7	4,0
1 % Au-Pt/CeO <sub>2</sub> Imp	-	6,2
0,1 % Au-Pt/CeO <sub>2</sub> Imp	-	3,6
0,1 % Au-Pt/CeO <sub>2</sub> Imp nach 5 RBs mit 5 % PEG M 1000	5,5	-

## 8.1 Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DP	Deposition-Precipitation
EDXS	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EO	Ethoxylatgruppe
HAADF	High Angle Annular Dark Field
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HR-TEM	hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
Imp	Nassimprägnierung
IR	Infrarot
IW	Incipient Wetness
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OSC	Oxygen Storage Capacity
PC	Computer
PVA	Polyvinylalkohol
STEM	Scanning Transmission Elektron Microscope
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TF	Temperaturfühler
TPD	temperatur-programmierte Desorption
TPO	temperatur-programmierte Oxidation
TPR	temperatur-programmierte Reduktion
XAFS	Röntgenadsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung

### 8.2 Verwendete Chemikalien

Aktivkohle	Norit® SX 1G, Fa. Norit Americas, Inc.
Alkohole	Methyldiglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Methyltriglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Methyltetraglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	PEG M 350, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	PEG M 500, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	PEG M 750, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	PEG M 1000, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	PEG M 2000, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	PEG 2000 S, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	PEG A 1100, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	PEG V 1100, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Butyldiglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Butylpolyglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Hexyldiglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Hexylpolyglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Bezeichnung, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Octyldiglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Octylpolyglykol, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Genapol® LA 030, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Genapol® LA 050, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Genapol® LA 070, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Genapol® O 100, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
	Sapogenat® T 080, Fa. Clariant Produkte (Deutschland)

	GmbH
	Dodecanol, 98 %, Fa. Merck
	Genagen® CA 010, Fa. Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Argon	4.8, Fa. Linde
	5.0, Fa. Linde
Bariumsulfat	98 %, Fa. VWR
Cernitrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 99,9 %, Fa. ChemPur
Ceroxid (Aldrich)	99,9 %, Fa. Aldrich
Ceroxid (ChemPur)	99,9 % Fa. ChemPur
Ceroxid (Fluka)	99 % Fa. Fluka
Formiergas	5 % Wasserstoff / 95 % Stickstoff, Fa. Linde
Gold(I)cyanid	Premion®, 99,99 %, metals basis, Fa. Alfa Aesar
Gold(III)hydroxid	(Au-%: min. 79 ) Fa. Alfa Aesar
Harnstoff	Urea puriss., Fa. Riedel-de Haën
Helium	5.0, Fa. Linde
Hexchloroplatinsäure	$\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , Fa. ChemPur
ICP Standardlösungen	CertiPUR Gold-Standardlösung
	$\text{HAuCl}_4$ in $\text{HCl}$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ ; 1000 mg $\text{L}^{-1}$ Au, Fa. Merck
	CertiPUR Platin-Standardlösung
	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ in $\text{HCl}$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ , 1000 mg $\text{L}^{-1}$ Pt, Fa. Merck
Kohlenmonoxid/Helium	10 % CO/ 90 % Helium, Fa. Linde
Lanthanoxid	99,9 %, Fa. ChemPur
Methanol	LC-MS-Grade, Fa. Merck
Natriumborhydrid	$\text{NaBH}_4 \geq 96 \%$ , Fluka
Natriumhydroxid	$\text{NaOH} \geq 99 \%$ , Fa. Carl Roth
PVA	17-99, techn., Fa. Beijing Chemicals
Salpetersäure	$\text{HNO}_3$ 65 % Suprapur, Fa. Merck
Salzsäure	$\text{HCl}$ rauchend, 37 % reinst, Fa. Merck

Sauerstoff	technisch, Fa. Linde
Sauerstoff/Helium	5 % Sauerstoff/ 95 % Helium, Fa. Linde
Schwefelsäure	FIXANAL® 0.5 mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fa. Riedel-de Haën
Stickstoff	technisch, Fa. Linde
Stickstoff	5.0, Fa. Linde
Tetrachlorogoldsäure	HAuCl <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (Au-%: 50) Fa. ChemPur
Titandioxid TiO <sub>2</sub>	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P 25, Fa. Degussa (80 % Anatas, 20 % Rutil)
Trimagnesiumdicitrat	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Mg <sub>3</sub> O <sub>14</sub> * 9 H <sub>2</sub> O purum p.a., Fa. Fluka
Wasser	deionisiert ( $\kappa < 5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) Millipore ( $\kappa < 0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
Wasserstoff/Argon	5 % Wasserstoff / 95 % Stickstoff, Fa. Linde
Wasserstoffperoxid	p. A., 30 % in H <sub>2</sub> O, Fa. Riedel-deHaen
Yttriumoxid	99,9 %, Fa. ChemPur

### 8.3 Verwendete Geräte

#### Allgemeine Laborgeräte

Magnetrührer	KMO 2 basic, Fa. IKA-Werke
Analysenwaage	ABT220-5DM, Fa. Kern
Thermostat	Mgw C 3, Fa. Lauda
Trockenschrank	Fa. Memmert
Digitalhand-pH-Meter	pH 340 i, Fa. WTW
Ofen	Typ M 100, Fa. Heraeus Instruments
Röhrenofen	Typ MTF 12/25B, Fa. Ströhlein Instruments
Zentrifugen	Centrifuge 5417, Fa. Eppendorf Biofuge stratos, Fa. Heraeus Instruments ZK 630, Fa. Hermle GmbH & Co.

### Druckreaktoranlage

Thermostat	RM 20 bzw. K 20, Fa. LAUDA
KPG-Rührer	RW 16 basic, Fa. IKA Labortechnik
Digitaldruckmessgerät	GMH 3110, Fa. GREISINGER electronic
Absolutdrucksensor	GMSD 35 BAE, Fa. GREISINGER electronic
Digitalthermometer	GMH 3710, Fa. GREISINGER electronic
Waage	PLS 4000-2, Fa. KERN
Titration	Dulcometer PHD, Fa. ProMinent
Druckhalteventil	DHV-S-DL, Fa. ProMinent
pH-Elektrode	SteamLine SL 80-120 pH, Fa. Schott
Digitalhandtachometer	testo 465, Fa. Testo AG

### HPLC-Analytik

Probenaufgabe	Autosampler SHIMADZU SIL – 10A
Pumpe	SHIMADZU LC - 10AT
RI-Detektor	SHIMADZU RID - 6A
UV-Detektor	SHIMADZU SPD - 10AV
Systemsteuerung	communication bus module CBM - 20A, Fa. SHIMADZU
Auswertung	Computersoftware Class - LC 10 bzw. LabSolutions 5.32 SP1

### ICP-OES-Messungen

ICP-Spektrometer	iCAP 6300 Duo, Fa. Thermo Fisher Scientific Inc.
------------------	--

### MS

Spektrometer	Linear Ion Trap Quadrupole QTrap, Fa. AB Sciex Instruments
Software	Analyst 1.4.2, Fa. AB Sciex Instruments

### NMR

Spektrometer	AV 300 bzw. AV 400, Fa. Bruker
--------------	--------------------------------

### **Temperaturprogrammierte Verfahren**

Gerät                                      TPD/TPR 2900 Analyzer, Fa. Micromeritics

### **Chemisorption**

Gerät                                      BELCAT-A, Fa. BEL Japan, Inc.

Auswertesoftware                      ChemMaster 1.3.9, Fa. BEL Japan, Inc.

### **HR-TEM**

Mikroskop                                JEM-ARM200F, Fa. Jeol

Röntgen-Spektrometer                JED-2300, Fa. Jeol



### 8.4 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop für die Überlassung des interessanten Themas, das mir entgegen gebrachte Vertrauen und die Anregungen und Diskussionen, mit denen er zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. Siegmund Lang danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Ein weiterer besonderer Dank gebührt Herr Dr. Ulf Prüße für seine engagierte fachliche Unterstützung und die zahlreichen produktiven Diskussionen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts für die Hilfsbereitschaft und das sehr angenehme Arbeitsklima bedanken. Im Einzelnen möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. Memet Aytemir, Frau Dipl.-Chem. Elena Grünewald, Frau Dipl.-Chem. Nadine Decker, Frau Dipl.-Chem. Ramona Saliger, Frau Dipl.-Chem. Linda Teevs, Frau Dipl.-Chem. Katharina Westphal, Frau Dr. Anja Kuenz, Herrn Dipl.-Chem. Nico Anders, Herrn Dipl.-Ing. Dennis Jäger, Frau Heike Horn, Frau Monika Klick und Herrn Frank Brandes bedanken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Markus Sobik und Frau Marina Heuer für die Unterstützung im Labor.

Der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Burgkirchen danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und die zur Verfügung gestellten Chemikalien. Ein besonderer Dank geht dabei an Frau Dr. Nicolle Schwarz für die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich Frau Dr. Marga-Martina Pohl vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock für die Durchführung der HR-TEM-Messungen.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich beim BMELV und der FNR bedanken.

Abschließend gilt mein besonderer Dank all jenen, die mich direkt oder indirekt bei dieser Arbeit unterstützt haben, und insbesondere meiner Familie, die mir diese Ausbildung ermöglichte und mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

### 8.5 Lebenslauf

#### Persönliche Daten

Name	Katharina Friederike Heidkamp
Geburtsdatum	22. Juli 1982
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

#### Schulbildung

08/1989 - 07/1991	Grundschule Vordorf
08/1991 - 07/1993	Grundschule Meine
08/1993 - 07/1995	Orientierungsstufe Meine
08/1995 - 07/1999	Lessinggymnasium Braunschweig-Wenden
08/1999 - 07/2000	Staples Motley High School, Minnesota (USA) US High School Diploma
08/2000 - 06/2002	Lessinggymnasium Braunschweig-Wenden Abitur

#### Hochschulstudium

10/2002 - 07/2007	Studium der Chemie, Technische Universität „Carolo-Wilhelmina“ zu Braunschweig
01/2005	Vordiplom Chemie
07/2007	Abschluss als Diplom-Chemikerin Thema der Diplomarbeit: „Oxidation von Alkoholen an Edelmetallkatalysatoren“
07/2007 - 09/2011	Promotionsstudiengang Chemie, Technische Universität „Carolo-Wilhelmina“ zu Braunschweig
10/2008 - 08/2010	Aufbau-Fernstudium zum Master of Business Engineering, FH Ostfalia
08/2010	Abschluss als Master of Business Engineering

#### Beruflicher Werdegang

07/2007 - 06/2011	wissenschaftliche Angestellte, Institut für Technologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts (vTI), Braunschweig
seit 08/2011	Gruppenleiterin F&E Anorganische Spezialchemikalien, Sasol Germany GmbH, Werk Brunsbüttel